Raymond **Chang**
Kenneth A. **Goldsby**

# Química

11ª edição

Mc Graw Hill Education

bookman

C456q Chang, Raymond.
Química [recurso eletrônico] / Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby ; [tradução: M. Pinho Produtos Digitais Unipessoal Lda.] ; revisão técnica: Denise de Oliveira Silva, Vera Regina Leopoldo Constantino. – 11. ed. – Dados eletrônicos. – Porto Alegre : AMGH, 2013.

Editado também como livro impresso em 2013.
ISBN 978-85-8055-256-0

1. Química. I. Goldsby, Kenneth A. II. Título.

CDU 54

Catalogação na publicação: Ana Paula M. Magnus – CRB10/2052

Raymond **Chang**
Kenneth A. **Goldsby**

# Química

## 11ª edição

**Revisão técnica:**
Denise de Oliveira Silva
Bacharel e Doutora em Química pela USP
Pós-doutora em Química Inorgânica pela Texas A & M University
Professora do Instituto de Química da USP

Vera Regina Leopoldo Constantino
Bacharel e Doutora em Química pela UNESP
Pós-doutora em Química pela Michigan State University
Professora do Instituto de Química da USP

Versão impressa
desta obra: 2013

Mc Graw Hill Education
bookman

AMGH Editora Ltda.
2013

Obra originalmente publicada sob o título *Chemistry, 11th Edition*
ISBN 0073402680 / 9780073402680



Gerente editorial: *Arysinha Jacques Affonso*

*Colaboraram nesta edição:*

Editora: *Verônica de Abreu Amaral*

Capa: *VS Digital, arte sobre capa original*

Foto da capa: *A água é o composto mais importante da Terra. Faz parte de muitos processos químicos e de quase todos os processos biológicos. Ao contrário do gelo, a estrutura da água líquida ainda não foi completamente compreendida. Estudos recentes sugerem que as moléculas da água formam entre si anéis e cadeias com ligações fortes de hidrogênio.*

Preparação de originais: *Mônica Stefani*

Tradução: *M. Pinho – Produtos Digitais, Unipessoal, Lda.*

Conferência final: *Daniele Dall'Oglio Stangler* e *Danielle Teixeira*

Editoração: *Techbooks*


AMGH EDITORA LTDA., uma parceria entre GRUPO A EDUCAÇÃO S.A. e McGRAW-HILL EDUCATION
Av. Jerônimo de Ornelas, 670 – Santana
90040-340 – Porto Alegre – RS
Fone: (51) 3027-7000    Fax: (51) 3027-7070



Unidade São Paulo
Av. Embaixador Macedo Soares, 10.735 – Pavilhão 5 – Cond. Espace Center
Vila Anastácio – 05095-035 – São Paulo – SP
Fone: (11) 3665-1100    Fax: (11) 3667-1333

SAC 0800 703-3444 – www.grupoa.com.br

IMPRESSO NO BRASIL
*PRINTED IN BRAZIL*

# Os autores

***Raymond Chang*** nasceu em Hong Kong e cresceu em Xangai, China, e em Hong Kong. Recebeu seu bacharelado em Química na London University, Inglaterra, e seu PhD em Química na Yale University. Depois de fazer seu pós-doutorado na Washington University e ensinar durante um ano no Hunter College da City University of New York, foi para o Departamento de Química do Williams College, onde leciona desde 1968.

O Professor Chang foi membro do American Chemical Society Examination Committee, do National Chemistry Olympiad Examination Committee e do Graduate Record Examinations (GRE) Committee. Um dos editores de *The Chemical Educator*, o Professor Chang é autor de livros sobre físico-química, química industrial e ciências físicas, bem como coautor de livros sobre a língua chinesa, de livros de figuras para crianças e de um romance para jovens leitores.

Como passatempos, o Professor Chang cuida de um jardim, joga tênis e pingue-pongue e toca gaita de boca e violino.

***Ken Goldsby*** nasceu e foi educado em Pensacola, Flórida. Recebeu seu bacharelado em Química e em Matemática na Rice University. Depois de obter seu PhD em Química na University of North Carolina em Chapel Hill, desenvolveu pesquisa de pós-doutorado na Ohio State University.

Desde que ingressou no Departamento de Química e Bioquímica da Florida State University, em 1986, recebeu vários prêmios relacionados ao ensino e a orientações, incluindo o Cottrell Family Professorship for Teaching in Chemistry. Em 1998 foi escolhido Distinguished Teaching Professor na Florida State University.

No seu tempo livre ele gosta de se reunir com a sua família, que adora passear pelo litoral.

# Prefácio

Desde a primeira edição, o objetivo tem sido escrever uma obra geral de química que forneça uma base sólida sobre os conceitos e os princípios químicos e que faça os alunos apreciarem o papel vital que a química desempenha no nosso dia a dia. Cabe ao autor do livro ajudar os instrutores e os seus alunos na realização deste objetivo, apresentando logicamente uma ampla gama de temas. Tentamos encontrar o equilíbrio entre a teoria e a aplicação e, sempre que possível, ilustramos os princípios básicos com exemplos cotidianos.

Nesta décima primeira edição, tal como nas edições anteriores, o objetivo é criar um texto que explique conceitos abstratos de forma clara, e que seja conciso, para não sobrecarregar os alunos com informações irrelevantes e desnecessárias, mas também suficientemente abrangente para preparar os alunos para o próximo nível de aprendizagem. O *feedback* recebido de professores e de alunos convenceu-nos de que esta abordagem é eficaz.

## As novidades desta edição

**Ken Goldsby**, da Florida State University, é coautor com Raymond Chang, da décima primeira edição de *Química*. Os conhecimentos de Ken sobre química inorgânica melhoraram o conteúdo da obra e os problemas, e a sua experiência com alunos da graduação, tanto em sala de aula quanto no laboratório, reforça a longa tradição de Raymond de compreender e respeitar a opinião do aluno sobre a obra, bem como a do professor.

A **nova organização** dos capítulos da última parte deste livro é a seguinte:

Capítulo 17: Entropia, energia livre e equilíbrio

Capítulo 18: Eletroquímica

Capítulo 19: Química nuclear

Capítulo 20: Química na atmosfera

Capítulo 21: Metalurgia e a química dos metais

Capítulo 22: Elementos não metálicos e seus compostos

Capítulo 23: Química dos metais de transição e compostos de coordenação

Capítulo 24: Química orgânica

Capítulo 25: Polímeros orgânicos, sintéticos e naturais

A **reorganização** destes capítulos permite aos que ensinam química nuclear introduzir esta matéria imediatamente após a abordagem da eletroquímica. Além de reconhecer a importância crescente da medicina nuclear e do debate em curso sobre o papel que a energia nuclear desempenhará no atendimento das necessidades energéticas do futuro, a colocação da química nuclear antes da química atmosférica auxilia na discussão da poluição provocada pelo radônio.

Nesta nova edição acrescentamos muitos problemas no final de cada capítulo. Alguns destes problemas testam a capacidade do aluno de interpretar dados gráficos e explicar conceitos. Criamos um novo tipo de problema, designado ***Interpretação, modelagem e estimativa***, que ensina os alunos a resolver problemas do mundo real e exige a arte da estimativa baseada em hipóteses adequadas, encontrando as informações necessárias e, em muitos casos, formulando um plano para obter respostas aproximadas. Na Seção 1.10 descrevemos o novo tipo de problema e fornecemos um exemplo resolvido.

Foram adicionadas novas seções **Revisão de conceitos** à maioria dos capítulos, que são uma forma rápida de os estudantes avaliarem a compreensão dos conceitos recém-apresentados.

Foram introduzidas novas seções de ***Química em Ação*** no Capítulo 7 (Pontos quânticos), no Capítulo 12 (Diálise) e no Capítulo 13 (Farmacocinética). Também foram atualizadas as seções *Química em* Ação em "Células adiposas brancas, células adiposas marrons e uma cura potencial para a obesidade" no Capítulo 6, "Alguém pediu um fulereno?" no Capítulo 10 e no "Datação por radiocarbono" no Capítulo 13.

Grande parte dos **capítulos** e das **seções** tem conteúdos novos e revisados graças aos comentários dos revisores e dos estudantes. Alguns exemplos incluem:

- Capítulo 1 – a nova Seção 1.10 em "Resolução de problemas reais: informações, suposições e simplificações" incluindo o novo Exemplo 1.9.
- Capítulo 3 – revisão da Seção 3.9 "Reagentes limitantes" incluindo o novo Exemplo 3.16 que mostra como os químicos sintéticos muitas vezes têm de ajustar os reagentes em excesso a fim de compensar as reações laterais.
- Capítulo 4 – o novo Exemplo 4.4 sobre a escrita de equações moleculares, iônicas e iônicas simplificadas que envolvam ácidos fracos dipróticos e tripróticos.

- Capítulo 6 – a novidade é a alteração do símbolo *E* para *U* da energia interna para sermos consistentes com o uso comum consagrado.
- Capítulo 7 – o novo Exemplo 7.6 sobre a mecânica quântica.
- Capítulo 9 – o Exemplo 9.11 oferece mais informações sobre a escrita de estruturas de Lewis de compostos que contêm elementos do terceiro período e além, abordando a controvérsia sobre a escrita destas estruturas.
- Capítulo 13 – nova seção sobre reações de pseudo-primeira ordem.
- Capítulo 19 – expandimos e atualizamos a aplicação em medicina da datação por carbono-14; introduzimos um novo conteúdo relacionado à faixa de estabilidade.

## Resolução de problemas

O desenvolvimento da capacidade de resolução de problemas foi sempre o grande objetivo deste livro. As duas categorias principais de aprendizagem são apresentadas a seguir.

- **Exemplos resolvidos** que seguem uma estratégia passo a passo e finalmente a solução.
- **Enunciado do problema** é a comunicação dos fatos necessários para resolver o problema com base na pergunta.
- **Estratégia** é um plano cuidadosamente pensado ou um método para servir como uma função importante de aprendizagem.
- **Resolução** é o processo para solucionar um problema apresentado passo a passo.
- **Verificação** permite ao aluno comparar e verificar a fonte das informações para se certificar de que a resposta é razoável.
- **Exercício** oferece a oportunidade de solucionar um problema semelhante, a fim de tornar o aluno proficiente neste tipo de problema. Há nas margens indicações a outros problemas semelhantes presentes na seção de Questões e problemas no final de cada capítulo.

A seção **Questões e problemas** no final dos capítulos é organizada de várias maneiras. Cada seção sob um tema começa com *Questões de revisão* seguidas por *Problemas.* A seção *Problemas adicionais* contém mais problemas não organizados por seção, seguido pelo novo tipo de problema contido em *Interpretação, modelagem e estimativa.*

Muitos dos exemplos e problemas no final de cada capítulo apresentam conhecimento extra e capacitam o aluno para a resolução de problemas típicos que um químico resolveria. Os exemplos e os problemas mostram aos alunos o mundo real da química e aplicações a situações da vida cotidiana.

## Visualização

Os **gráficos e os fluxogramas são importantes em ciência**. Neste livro, os fluxogramas mostram o raciocínio envolvido em um conceito e os gráficos apresentam dados para compreender o conceito. Inúmeros *Problemas* e *Revisões de conceitos,* incluindo muitos que são novos nesta edição, contêm dados gráficos.

As **representações moleculares** surgem em vários formatos para atender a diferentes necessidades. Os modelos moleculares ajudam a visualizar o arranjo tridimensional dos átomos de uma molécula. Os mapas de potencial eletrostático ilustram a distribuição da densidade eletrônica das moléculas. Finalmente, surgem as representações microscópicas e macroscópicas a fim de ajudar os estudantes a compreender os processos no **nível molecular**.

As **fotografias** permitem que os alunos se familiarizem com os produtos químicos e entendam como as reações químicas realmente ocorrem.

As **representações de aparelhos** e de **montagens** ajudam o aluno a visualizar o aspecto de um laboratório de química.

## Auxílio ao estudo

### Preparando o palco

Cada capítulo começa listando o conteúdo a ser estudado e introduzindo os assuntos na seção “Neste capítulo”.

Inicialmente, o aluno consegue visualizar o conteúdo do capítulo e focar os temas principais por meio dos tópicos apresentados.

**Neste capítulo** oferece ao estudante uma descrição dos conceitos que serão desenvolvidos no capítulo.

### Ferramentas de estudo

As ferramentas de estudo são abundantes no *Química* e devem ser usadas constantemente a fim de reforçar a compreensão de conceitos químicos.

**Notas na margem** oferecem dicas e *feedback* para aumentar os conhecimentos básicos do aluno.

**Exemplos**, junto com os Exercícios, são ferramentas muito importantes para a aprendizagem e o domínio da química. Os passos utilizados na resolução guiam o estudante pelo pensamento crítico necessário para ser bem-sucedido nesta disciplina. Os esboços ajudam o aluno a compreender o funcionamento de um problema. (Veja o Exemplo 6.1 na página 238.) As notas nas margens listam problemas semelhantes encontrados na seção de problemas no final do capítulo, permitindo que o aluno aplique os novos conhecimentos a outros problemas semelhantes. As "Respostas dos exercícios" são apresentadas depois dos problemas do capítulo.

**Revisão de conceitos** permite ao aluno avaliar a compreensão do conceito apresentado na seção.

**Equações-chave** estão em destaque nos capítulos, chamando a atenção do aluno para a matéria que deve ser compreendida e memorizada. As equações-chave também são apresentadas nos resumos dos capítulos para serem acessadas facilmente nas revisões e durante o estudo.

**Resumo de fatos e conceitos** oferece uma revisão rápida dos conceitos apresentados e discutidos pormenorizadamente no capítulo.

**Palavras-chave** listam a terminologia e ajudam o aluno a compreender a linguagem química.

### Testes de conhecimento

**Revisão de conceitos** permite que os alunos façam uma pausa e verifiquem a compreensão do conceito apresentado e discutido na seção.

**Problemas no fim do capítulo** permitem que o aluno pense de forma crítica e aperfeiçoe suas habilidades na resolução de problemas. Os problemas estão divididos em vários tipos:

- Por seções do capítulo. Com questões básicas de compreensão de conceitos, bem como Problemas que testam a capacidade do aluno de resolver os desafios dessa seção específica.
- Problemas adicionais que recorrem ao conhecimento obtido nas várias seções e/ou em capítulos anteriores para solucionar o problema.
- Interpretação, modelagem e estimativa, com problemas que ensinam aos alunos a arte da formulção de modelos e da estimativa de respostas aproximadas com base em pressupostos apropriados.

## Relevância na vida real

No livro são utilizados exemplos interessantes de como a química se aplica à vida real. São utilizadas analogias quando apropriado para ajudar a compreender melhor os conceitos químicos abstratos.

**Problemas no fim do capítulo** apresentam muitas questões relevantes para o aluno solucionar. Os exemplos incluem: por que os treinadores de natação por vezes colocam uma gota de álcool no ouvido do nadador para remover a água? Como estimar a pressão dentro da garrafa de uma bebida gaseificada antes de remover a tampa?

**Química em ação.** Esta seção contém vários tópicos e surge em cada capítulo, relatando como a química afeta nossa vida. O estudante aprende diversos casos e assuntos interessantes, desde o mergulho até a medicina nuclear.

**Mistério químico.** Esta seção apresenta um caso misterioso ao aluno. Várias questões químicas oferecem pistas para a resolução do mistério, exigindo um alto nível de pensamento crítico ao empregar os passos básicos de resolução de problemas desenvolvidos ao longo do livro.

## Material de apoio

### Para os professores

Os instrutores podem acessar ferramentas de ensino valiosas em **www.grupoa.com.br**. Esses recursos, protegidos por senhas, foram projetados para melhorar as aulas e incluem apresentações em PowerPoint® e o manual de soluções (em inglês).

Basta entrar no site e procurar pelo livro. Na página do livro, clique em *Material para o professor*.

### Para os estudantes

Animações selecionadas ao longo do livro são acompanhadas por ícones que indicam recursos online. Esses recursos, disponíveis no *hotsite* **www.grupoa.com.br/changquimica11ed**, foram projetados para tornar o texto mais dinâmico e interativo.

*Química* contém recursos em inglês na forma de:

- Vídeos
- Animações
- Tabela Periódica interativa
- Calculadora para a solução de problemas

## Agradecimentos

Agradecemos aos seguintes revisores e participantes do simpósio, cujos comentários foram de grande valia para a preparação desta revisão:

William K. Adeniyi *North Carolina Agricultural and Technical State University*

Rachel J. Allenbaugh Murray State University

Yiyan Bai *Houston Community College*

Mufeed M. Basti *North Carolina Agricultural and Technical State University*

Shuhsien Batamo *Houston Community College*

Ilan Benjamin *University of California–Santa Cruz*

John Blaha *Columbus State Community College*

Stuart Burris *Western Kentucky University*

Tabitha Ruvarashe Chigwada *West Virginia University*

Guy Dadson *Fullerton College*

Jay Deiner *New York City College of Technology*

Jerome Delhommelle *University of North Dakota*

Fredesvinda Dura *New York City College of Technology*

Jahangir Emrani *North Carolina Agricultural and Technical State University*

Theodore Fickel *Los Angeles Valley College*

Sheree J. Finley *Alabama State University*

Jason F. Fuller *Eastern Kentucky University*

Eric Goll *Brookdale Community College*

Byron Howell *Tyler Junior College*

Mark D. Keränen *University of Tennessee–Martin*

Edith Kippenhan *University of Toledo*

James F. Kirby *Quinnipiac University*

Evguenii Kozliak *University of North Dakota*

Michael Langoh, *Tarrant County College*

Estelle Lebea, *Central Michigan University*

Joan Lebsack *Fullerton College*

Douglas P. Linder *Southwestern Oklahoma State University*

Karen Lou *Union College*

Mary K. Lovato *J. Sargeant Reynolds Community College*

Yin Mao *Camden County College*

Angela McGuirk *Central Michigan University*

Dennis McMinn *Gonzaga University*

Jeremy T. Mitchell-Koch *Emporia State University*

Svetlana Mitrovski *Eastern Illinois University*

David Nachman *Mesa Community College*

Elijah Nyairo *Alabama State University*

Manoj Patil *Western Iowa Tech Community College*

Les L. Pesterfield *Western Kentucky University*

Karla Radke *North Dakota State University*

Michael E. Rennekamp *Columbus State Community College*

Arun Royappa *University of West Florida*

Diana Samaroo *New York City College of Technology*

Mark Schraf *West Virginia University*

Rhodora Snow *J. Sargeant Reynolds Community College*

David Son *Southern Methodist University*

Lothar Stahl *University of North Dakota*

Jeffrey Temple *Southeastern Louisiana University*

Kristofoland Varazo *Francis Marion University*

Cheryl B. Vaughn *Columbus State Community College*

Anthony Wren *Butte College*

Wei Zhou Southern *Polytechnic State University*

O Connect: Chemistry foi aperfeiçoado devido aos esforços de Yasmin Patell, *Kansas State University;* MaryKay Orgill, *University of Nevada – Las Vegas;* Mirela Krichten, *The College of New Jersey,* que desenvolveram um extraordinário trabalho nas sugestões e no *feedback*, a fim de incrementar todo o sistema de problemas para trabalho de casa.

As seguintes pessoas ajudaram a escrever e a revisar o conteúdo do LearnSmart for General Chemistry: Margaret Ruth Leslie, *Kent State University;* David G. Jones, *North Carolina Central University;* Erin Whitteck; Margaret Asirvatham, *University of Colorado – Boulder;* Alexander J. Seed, *Kent State University;* Benjamin Martin, *Texas State University – San Marcos;* Claire Cohen, *University of Toledo;* Manoj Patil, *Western Iowa Tech Community College;* Adam I. Keller, *Columbus State Community College;* Peter de Lijser, *California State University – Fullerton;* Lisa Smith, *North Hennepin Community College.*

Aproveitamos muito as discussões com os nossos colegas no Williams College e na Florida State, bem como a troca de correspondências com muitos professores nacionais e internacionais.

É um prazer reconhecer o apoio que nos foi prestado pelos seguintes membros da Divisão Universitária da McGraw-Hill: Tammy Ben, Annette Doerr, Kara Kudronowicz, Marty Lange, Thomas Timp, Scott Stewart e Kurt Strand. Mencionamos particularmente Sandy Wille pela supervisão da produção, David Hash pelo *design* do livro, John Leland pela pesquisa fotográfica, Judi David pelo suporte audiovisual e Tami Hodge, a responsável pelo *marketing*, por suas sugestões e encorajamento. Agradecemos também ao nosso editor, Jeff Huettman e a Ryan Blankenship, pelos conselhos e pela ajuda. Finalmente, um agradecimento especial a Shirley Oberbroeckling, a editora de desenvolvimento, pelo seu carinho e entusiasmo pelo projeto e pela supervisão em cada uma das fases da escrita desta edição.

—*Raymond Chang* e *Ken Goldsby*

# Sumário resumido

# Sumário

3

## Relações de massas nas reações químicas 75



4

## Reações em solução aquosa 118

## 5 Gases 172



## 6 Termoquímica 230

## Teoria quântica e estrutura eletrônica dos átomos 276



## Relações periódicas entre os elementos 328

## 9 Ligação química I: Conceitos básicos 370



## 10 Ligação química II: Geometria molecular e hibridização de orbitais atômicos 414

## Forças intermoleculares, líquidos e sólidos 467



## Propriedades físicas das soluções 520

13

## Cinética química 564



14

## Equilíbrio químico 623

## Ácidos e bases 668



## Equilíbrios ácido-base e equilíbrios de solubilidade 722

## 17 Entropia, energia livre e equilíbrio 778



## 18 Eletroquímica 814

## Química nuclear 864



## Química na atmosfera 902

21

## Metalurgia e a química dos metais 932



22

## Elementos não metálicos e seus compostos 958

## Química dos metais de transição e compostos de coordenação 996



## Química orgânica 1027

# Visita guiada

## Importância da vida real

São utilizados em toda a obra exemplos interessantes de como a química se aplica à vida. As analogias são usadas sempre que necessário para ajudar na compreensão de conceitos químicos abstratos.

As seções ***Química em Ação*** aparecem em cada capítulo e contêm vários tópicos, cada um com sua própria história sobre como a química afeta nossa vida. O aluno consegue aprender, por exemplo, sobre os fenômenos químicos do mergulho submarino e sobre medicina nuclear, entre muitos outros casos interessantes.

Cada seção ***Mistério Químico*** apresenta um caso misterioso ao aluno. Uma série de questões químicas fornece pistas para a solução do mistério. Os casos apresentados ajudarão o aluno a alcançar um nível elevado de pensamento crítico usando os passos básicos para a resolução de problemas construídos ao longo do livro.

QUÍMICA EM AÇÃO

### Etilômetro

A cada ano nos Estados Unidos, cerca de 25 000 pessoas morrem e 500 000 ficam feridas como resultado de condução sob o efeito de álcool. Apesar de várias organizações terem feito esforços para sensibilizar as pessoas acerca dos perigos de conduzir com excesso de álcool no organismo e de pesadas penas terem sido infligidas aos infratores, ainda há muito a ser feito para eliminar os motoristas embriagados das estradas.

A polícia utiliza frequentemente um aparelho denominado etilômetro para testar os condutores suspeitos de estarem embriagados. A base química deste aparelho é uma reação redox. Uma amostra do ar expirado pelo condutor é introduzida no aparelho, onde é tratada com uma solução ácida de dicromato de potássio. O álcool (etanol) presente no ar expirado é convertido em ácido acético, conforme representado na seguinte equação:

$$\underset{\text{etanol}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\substack{\text{dicromato}\\ \text{de potássio}\\ \text{(amarelo-alaranjado)}}}{2K_2Cr_2O_7} + \underset{\substack{\text{ácido}\\ \text{sulfúrico}}}{8H_2SO_4} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{ácido acético}}{3CH_3COOH} + \underset{\substack{\text{sulfato de}\\ \text{cromio(III)}\\ \text{(verde)}}}{2Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{sulfato}\\ \text{de potássio}}}{2K_2SO_4} + \underset{\substack{\text{sulfato}\\ \text{de potássio}}}{11H_2O}$$

Um condutor fazendo o teste do bafômetro em um etilômetro portátil.

Nesta reação, o etanol é oxidado a ácido acético, e o cromio(VI), sob a forma de íon dicromato amarelo-alaranjado, é reduzido ao íon cromio(III) de cor verde (ver Figura 4.22). O teor em álcool no sangue do condutor pode ser determinado de imediato medindo o grau desta variação de cor (lido em um medidor calibrado no instrumento). O atual limite legal para o teor de álcool no sangue no Brasil é de 0,05 mg/L de sangue. Qualquer valor acima deste limite é considerado ilegal.



Diagrama esquemático de um etilômetro. O álcool presente no hálito do condutor reage com a solução de dicromato de potássio. A variação na absorção da luz devido à formação de sulfato de crômio(III) é registrada pelo detector e visualizada no medidor, que revela diretamente o conteúdo de álcool no sangue. O filtro seleciona o comprimento de onda da luz adequado à medida a ser realizada.

## Visualização



**Gráficos e fluxogramas**



**Arte molecular**

**Auxílio ao estudo**

Equações-chave – matéria a ser retida

Resumo de fatos e conceitos – revisão rápida de conceitos importantes

Palavras-chave – termos importantes a serem compreendidos

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $\Delta U = q + w$ | (6.1) | Equação que traduz a primeira lei da termodinâmica. |
| $w = -P\Delta V$ | (6.3) | Trabalho realizado durante a expansão ou compressão de um gás. |
| $H = U + PV$ | (6.6) | Definição de entalpia. |
| $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ | (6.8) | Variação de entalpia (ou energia) para um processo à pressão constante. |
| $C = mc$ | (6.11) | Definição de capacidade calorífica. |
| $q = mc\Delta t$ | (6.12) | Calor transferido em função do calor específico. |
| $q = C\Delta t$ | (6.13) | Calor transferido em função da capacidade calorífica. |
| $\Delta H^\circ_{reac} = \Sigma n\Delta H^\circ_f(\text{produtos}) - \Sigma m\Delta H^\circ_f(\text{reagentes})$ | (6.18) | Entalpia de reação padrão. |
| $\Delta H_{sol} = U + \Delta H_{hidr}$ | (6.20) | Contribuições das energias reticular e de hidratação para o calor de solução. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. Energia é a capacidade de realizar trabalho. Há muitas formas de energia e elas são interconversíveis. A lei da conservação da energia diz que a quantidade total de energia no Universo é constante.
2. Qualquer processo que libere energia para a vizinhança é chamado de exotérmico; qualquer processo que absorva calor da vizinhança é um processo endotérmico.
3. O estado de um sistema é definido por propriedades como a composição, o volume, a temperatura e a pressão. Estas propriedades são chamadas de funções de estado.
4. A variação de uma função de estado de um sistema depende apenas dos estados inicial e final do sistema e não do caminho pelo qual se deu a transformação. A energia é uma função de estado; o trabalho e o calor não.
5. A energia pode ser convertida de uma forma para outra, mas não pode ser criada ou destruída (primeira lei da termodinâmica). Em química, estamos particularmente interessados na energia térmica, na energia elétrica e na energia mecânica, que em geral está associada ao trabalho de pressão-volume.
6. A entalpia é uma função de estado. Uma variação na entalpia $\Delta H$ é igual a $\Delta U + P\Delta V$ para um processo à pressão constante.
7. A variação de entalpia ($\Delta H$, normalmente expressa em quilojoules) é uma medida do calor da reação (ou de qualquer outro processo) à pressão constante.
8. Os calores envolvidos em processos físicos e químicos são medidos em calorímetros a volume ou à pressão constante.
9. A lei de Hess diz que a variação de entalpia global de uma reação é igual à soma das variações de entalpia das etapas individuais que constituem a reação global.
10. A entalpia padrão de uma reação pode ser calculada a partir das entalpias de formação padrão dos reagentes e dos produtos.
11. O calor de solução de um composto iônico em água é a soma da energia reticular e do calor de hidratação. As grandezas relativas destas duas quantidades determinam se o processo de dissolução é endotérmico ou exotérmico. O calor de diluição é o calor absorvido ou liberado quando a solução é diluída.

## Palavras-chave

Calor de diluição, p. 262
Calor de hidratação ($\Delta H_{hidr}$), p. 262
Calor de solução ($\Delta H_{sol}$), p. 260
Calor específico ($c$), p. 247
Calor, p. 232
Calorimetria, p. 246
Capacidade calorífica ($C$), p. 247
Energia potencial, p. 231
Energia química, p. 231
Energia radiante, p. 231
Energia reticular ($U$), p. 261
Energia térmica, p. 231
Energia, p. 231
Entalpia ($H$), p. 241
Entalpia de reação ($\Delta H_{reac}$), p. 255
Entalpia padrão de formação ($\Delta H^\circ_f$), p. 254
Entalpia padrão de reação ($\Delta H^\circ_{reac}$), p. 255
Entalpia de solução ($\Delta H_{sol}$), p. 260
Equação termoquímica, p. 243
Estado de um sistema, p. 234
Estado padrão, p. 254
Função de estado, p. 234
Lei da conservação da energia, p. 231
Lei de Hess, p. 256
Primeira lei da termodinâmica, p. 234
Processo endotérmico, p. 233
Processo exotérmico, p. 233
Sistema aberto, p. 232
Sistema fechado, p. 232
Sistema isolado, p. 232
Sistema, p. 232
Termodinâmica, p. 234
Termoquímica, p. 232
Trabalho, p. 231
Vizinhança, p. 232

# Sistema de aprendizagem Chang

**Revisão** do conteúdo da seção utilizando este teste rápido para os conhecimentos adquiridos.

### Revisão de conceitos

Começando com os reagentes gasosos em (a), escreva uma equação para a reação e identifique o reagente limitante em uma das situações mostradas em (b)-(d).

## Exemplo 4.4

Escreva as equações molecular, iônica e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações ácido-base:

(a) ácido bromídrico(*aq*) + hidróxido de bário(*aq*) $\longrightarrow$
(b) ácido sulfúrico(*aq*) + hidróxido de potássio(*aq*) $\longrightarrow$

***Estratégia*** O primeiro passo é a classificação dos ácidos e das bases como fortes ou fracos. Vemos que HBr é um ácido forte e $H_2SO_4$ é um ácido forte para a primeira etapa de ionização e um ácido fraco para a segunda etapa. Tanto o $Ba(OH)_2$ como o KOH são bases fortes.

***Resolução*** (a) Equação molecular:

$$2HBr(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaBr_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Equação iônica:

$$2H^+(aq) + 2Br^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) + 2H_2O(l)$$

Equação iônica simplificada:

$$2H^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

ou

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Tanto $Ba^{2+}$ como $Br^-$ são íons espectadores.

(b) Equação molecular:

$$H_2SO_4(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

Equação iônica:

$$H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2K^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$$

Equação iônica simplificada:

$$H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$$

Note que, como o $HSO_4^-$ é um ácido fraco e não se ioniza apreciavelmente em água, o único íon espectador é o $K^+$.

***Exercício*** Escreva as equações molecular, iônica e iônica simplificada da reação entre soluções aquosas de ácido fosfórico e de hidróxido de sódio.

**Aprendizagem** do processo de resolução de problemas utilizando estratégias e a verificação final da solução.

**Utilização** da aproximação à resolução de problemas da vida real. Como novidades do *Química*, décima primeira edição, surgem os problemas de *Interpretação, modelagem e estimativa* que oferecem ao aluno a oportunidade de resolver problemas como um químico.

**4.172** O superóxido de potássio ($KO_2$) é uma fonte útil de oxigênio utilizada em equipamentos de respiração. Ele reage com a água para formar hidróxido de potássio, peróxido de hidrogênio e oxigênio. Além disso, o superóxido de potássio também reage com o dióxido de carbono para formar carbonato de potássio e oxigênio. (a) Escreva equações para estas duas reações e comente a eficácia do superóxido de potássio nesta aplicação. (b) Concentrando-se apenas na reação entre o $KO_2$ e o $CO_2$, estime a quantidade de $KO_2$ necessária para sustentar um trabalhador em um ambiente poluído durante 30 minutos. Ver informações úteis no Problema 1.69.

# Lista de aplicações

Iniciamos esta obra com a frase "A Química é uma ciência ativa e evolutiva, que tem uma importância vital para o nosso mundo, quer no âmbito da natureza, quer no da sociedade." Ao longo deste livro, as seções *Química em* Ação e *Mistério Químico* oferecem exemplos específicos da química como disciplina ativa e que envolve todas as facetas das nossas vidas.

## Química em Ação



## Mistério Químico

# Lista de animações

As seguintes animações estão relacionadas com esta obra. Há ícones nos capítulos que informam o aluno e o professor de que existe uma animação para um tópico específico. As animações estão *online* no *hotsite* do livro em www.grupoa.com.br/changquimica11ed.

## Animações Chang

A gota de óleo de Millikan (2.2)
Ampola de raios catódicos (2.2)
Difração de partículas alfa (2.2)
Raios alfa, beta e gama (2.2)
Reagente limitante (3.9)
Eletrólitos fortes, eletrólitos fracos e não eletrólitos (4.1)
Hidratação (4.1)
Reações de precipitação (4.2)
Reações de neutralização (4.3)
Reações de oxidação-redução (4.4)
Preparação de uma solução (4.5)
Preparação de uma solução por diluição (4.5)
As leis dos gases (5.3)
Coleta de um gás sobre água (5.6)
Difusão dos gases (5.7)
Fluxo de calor (6.2)
Espectros de emissão (7.3)
Configuração eletrônica (7.8)
Raio atômico e iônico (8.3)
Ligações iônicas *versus* covalentes (9.4)
Cálculos da carga formal (9.7)
Ressonância (9.8)
MRPECV (10.1)
Polaridade de moléculas (10.2)
Hibridização (10.4)
Ligações sigma e pi (10.5)
Empacotamento de esferas (11.4)
Pressão de vapor de equilíbrio (11.8)
Dissolução de um composto iônico e de um composto covalente (12.2)
Osmose (12.6)
Energia de ativação (13.4)
Orientação da colisão (13.4)
Catálise (13.6)
Equilíbrio químico (14.1)
O princípio de Le Châtelier (14.5)
Ionização ácida (15.5)
Ionização básica (15.6)
Soluções tampão (16.3)
Titulações ácido-base (16.4)
Células galvânicas (19.2)
Quiralidade (22.4, 24.2)
Desintegração radioativa (23.3)
Absorção da luz (23.5)
Fissão nuclear (23.5)

## Mais animações

Experiência de Rutherford (2.2)
Formação de um composto iônico (2.7)
Formação de $Ag_2S$ por oxidação-redução (4.4)
Reação do Cu com o $AgNO_3$ (4.4)
Reação do magnésio com o oxigênio (4.4, 9.2)
Espectros de emissão (7.3)
Espectros de linhas atômicas (7.3)
Formação de uma ligação covalente (9.4)
Ligação iônica e covalente (9.4)
Teoria RPECV (10.1)
Influência da forma na polaridade (10.2)
Forma molecular e hibridização orbital (10.4)
A célula unitária cúbica e as suas origens (11.4)
Diagramas de fase e estados da matéria (11.9)
Dissociação de ácidos fortes e fracos (15.4)
Propriedades dos tampões (16.3)
A célula voltaica de Cu/Zn (18.2)
Geração de corrente a partir de uma célula voltaica (18.2)
Operação de uma célula voltaica (18.2)
Produção do alumínio (21.7)

# Observações para o aluno

A química geral normalmente é considerada mais difícil que a maioria das outras disciplinas. Há uma justificativa para isso. Por um lado, a química tem um vocabulário especializado. No princípio, estudar química é como aprender uma nova língua. Além disso, alguns dos conceitos são abstratos. No entanto, trabalhando com persistência, você conseguirá completar este curso com êxito, e até gostará dele. Eis algumas sugestões que o ajudarão a formar bons hábitos de estudo a fim de dominar o conteúdo deste livro.

- Vá às aulas regularmente e faça anotações.
- Se possível, reveja sempre os tópicos discutidos na aula no mesmo dia em que são dados. Use este livro para completar suas anotações.
- Seja crítico. Pergunte a si próprio se realmente compreendeu o significado de um termo ou o uso de uma equação. Uma boa maneira de testar a sua compreensão é explicar um conceito a um colega ou a outra pessoa.
- Não hesite em pedir ajuda ao seu professor.

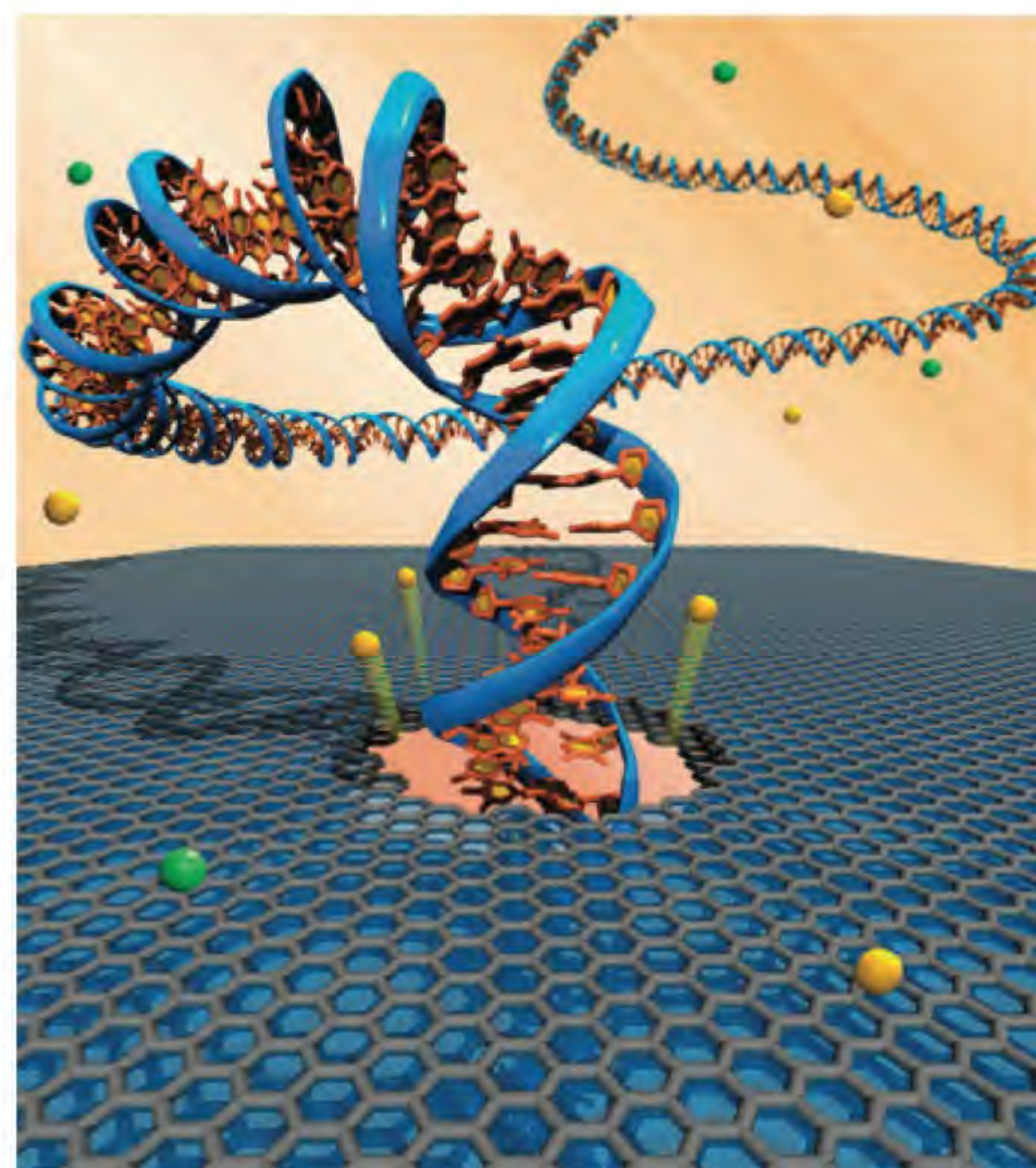
As ferramentas da décima primeira edição do *Química* foram pensadas para permitir que você seja bem-sucedido no curso de química. O seguinte guia explica como aproveitar ao máximo o texto, a tecnologia e outras ferramentas.

- Antes de ir a fundo no capítulo, leia a *introdução* do capítulo para ter uma noção da importância dos tópicos. Use o índice do capítulo para organizar os seus apontamentos das aulas.
- No fim de cada capítulo você encontrará o resumo de fatos e conceitos e a lista das equações-chave e das palavras-chave, que o ajudarão a fazer revisões para os exames.
- O *Hotsite* do livro oferece inúmeros recursos. Visite http://www.grupoa.com.br/changquimica11ed e explore animações e outros recursos.
- As definições das palavras-chave podem ser estudadas nas páginas do capítulo indicadas na lista ou no glossário no fim do livro.
- O estudo cuidadoso dos exemplos de cada capítulo melhorará a sua capacidade de analisar problemas e de fazer os cálculos necessários para resolvê-los corretamente. Procure também fazer o exercício que segue cada exemplo para assegurar que você sabe resolver o tipo de problema ilustrado. As respostas aos exercícios aparecem no fim do capítulo, após os problemas. Para ganhar ainda mais prática, faça os problemas semelhantes referidos na margem, junto a cada exemplo.
- As questões e os problemas no fim do capítulo estão organizados por seção.
- O índice de figuras e de tabelas importantes nas últimas páginas deste livro mostra as figuras e as tabelas mais relevantes e a respectiva página. Este índice é útil para obter rapidamente informações quando você está resolvendo problemas ou estudando assuntos relacionados em diferentes capítulos.

Se seguir estas sugestões e estiver a par da matéria, você vai ver que a química é um desafio, mas menos difícil e muito mais interessante do que esperava.

—*Raymond Chang* e *Ken Goldsby*

# Química: O estudo da transformação

# 1



Ao aplicar campos elétricos para forçar a passagem de moléculas de DNA através de poros criados no grafeno, os cientistas desenvolveram uma técnica que poderá ser usada para o sequenciamento rápido das quatro bases químicas do DNA de acordo com suas propriedades elétricas únicas.

## Neste capítulo

- Começamos com uma breve introdução ao estudo da química e descrevemos o papel desta disciplina na sociedade moderna. (**1.1** e **1.2**)
- Depois vamos nos familiarizar com o método científico, que é uma abordagem sistemática à investigação utilizada em todas as disciplinas científicas. (**1.3**)
- Definimos matéria e frisamos que uma substância pura pode ser um elemento ou um composto. Fazemos a distinção entre mistura homogênea e mistura heterogênea. Também vamos aprender que, em princípio, toda a matéria pode existir sob um de três estados: sólido, líquido e gasoso. (**1.4** e **1.5**)
- Para caracterizar uma substância, precisamos conhecer suas propriedades físicas, as quais podem ser observadas sem alterar a sua identidade, e as suas propriedades químicas, que podem ser analisadas apenas por alterações químicas. (**1.6**)
- Como é uma ciência experimental, a química recorre a medições. Vamos aprender as unidades básicas do SI e utilizar unidades delas derivadas para outras quantidades, como o volume e a densidade. Também vamos nos familiarizar com as três escalas de temperatura: Celsius, Fahrenheit e Kelvin. (**1.7**)
- Os cálculos químicos recorrem geralmente a números muito altos ou muito baixos. A melhor maneira de lidar com estes números é utilizando a notação científica. Nos cálculos e nas medições, as quantidades devem ser expressas com o número correto de algarismos significativos. (**1.8**)
- Aprendemos que a análise dimensional é útil nos cálculos químicos. A utilização das unidades ao longo da sequência completa dos cálculos faz todas as unidades se anularem, com exceção da desejada. (**1.9**)
- A solução de problemas reais envolve frequentemente a utilização de premissas e de simplificações. (**1.10**)

A química é uma ciência ativa e evolutiva, que tem uma importância vital para o nosso mundo, quer no âmbito da natureza, quer no da sociedade. As suas raízes são antigas, mas, como veremos, a química é, acima de tudo, uma ciência moderna.

Começaremos o nosso estudo da química ao nível macroscópico, onde podemos ver e medir os materiais de que o nosso mundo é feito. Neste capítulo discutiremos o método científico, que fornece a estrutura para a investigação não apenas na química, mas em todas as outras ciências. A seguir, descobriremos como os cientistas definem e caracterizam a matéria. Depois passaremos algum tempo aprendendo a lidar com os resultados das medições químicas e a resolver problemas numéricos. No Capítulo 2 começamos a explorar o mundo microscópico dos átomos e das moléculas.

## 1.1 Química: uma ciência para o século XXI

化学

Os caracteres chineses para química significam "o estudo da transformação".

A ***química*** *é o estudo da matéria e das mudanças que ela sofre.* A química é muitas vezes chamada de ciência central, pois um conhecimento básico de química é essencial para estudantes de biologia, física, geologia, ecologia e de muitas outras áreas. De fato, ela é central para o nosso modo de vida: sem ela viveríamos vidas mais curtas em condições que consideraríamos primitivas, sem automóveis, eletricidade, computadores, CD e muitas outras facilidades do dia a dia.

Embora a química seja uma ciência antiga, a sua fundação moderna foi construída no século XIX, quando os avanços intelectuais e tecnológicos permitiram aos cientistas decompor as substâncias em componentes cada vez menores e consequentemente explicar muitas das suas características físicas e químicas. O desenvolvimento rápido de tecnologias cada vez mais sofisticadas verificado ao longo do século XX proporcionou meios ainda melhores de estudar coisas que não podem ser vistas a olho nu. Por exemplo, com computadores e microscópios especiais, os químicos conseguem analisar a estrutura dos átomos e das moléculas – as unidades fundamentais nas quais se baseia o estudo da química – e conceber novas substâncias com propriedades específicas, como medicamentos e produtos amigos do ambiente.

É justo perguntar qual será o papel que esta ciência central terá no século XXI. Certamente a química continuará a ser fundamental em todas as áreas da ciência e da tecnologia. Antes de mergulharmos no estudo da matéria e das suas transformações, vamos olhar para algumas das fronteiras que os químicos estão explorando atualmente (Figura 1.1). Sejam quais forem as razões para estudar química, um bom conhecimento do assunto permitirá apreciar o impacto dessa disciplina na sociedade e em você como indivíduo.

## 1.2 O estudo da química

Existe a ideia de que a química é mais difícil do que outras matérias, pelo menos no nível introdutório. Há alguma justificativa para esta percepção, pois a química tem um vocabulário muito especializado. Mesmo que esta seja a sua primeira disciplina de química, você parecerá mais familiarizado do que imagina. Nas conversas do dia a dia ouvimos palavras que têm ligações com a química, mesmo que não sejam usadas com conotação científica. Alguns exemplos são "eletrônico", "salto quântico", "equilíbrio", "catalisador", "reação em cadeia" e "massa crítica". Além disso, quando se cozinha, pratica-se química! Da experiência ganha na cozinha sabemos que o óleo e a água não se misturam e que a

(a) (b)

(c) (d)

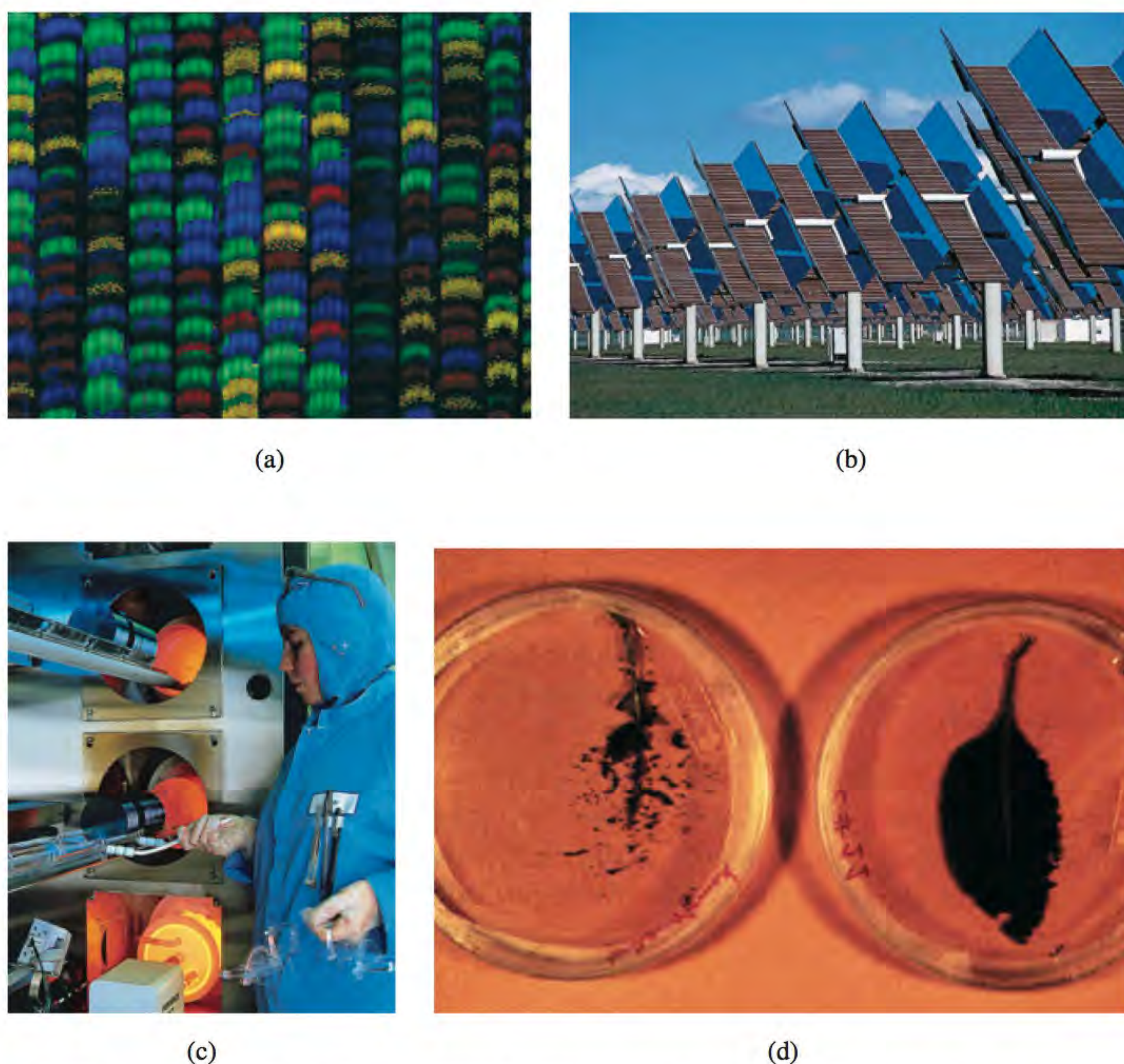



**Figura 1.1** (a) Os resultados de uma máquina automática de sequenciamento de DNA. Cada coluna mostra a sequência obtida de um dado DNA da amostra. (b) Células fotovoltaicas. (c) Processamento de um eletrodo de silício. (d) A folha da esquerda foi retirada de uma planta de tabaco que não foi alvo de manipulação genética mas foi exposta à lagarta do tabaco. A folha da direita foi manipulada geneticamente e praticamente não é afetada pelas lagartas. A mesma técnica pode ser utilizada para proteger as folhas de outros tipos de plantas.

água em ebulição deixada no fogo evaporará. Aplicam-se princípios químicos e físicos quando se usa fermento para fazer o pão crescer, se escolhe uma panela de pressão para reduzir o tempo de preparação da sopa, se adiciona amaciante de carne a uma carne assada, se espreme suco de limão sobre peras cortadas para evitar que escureçam ou sobre o peixe para minimizar o odor e se adiciona vinagre à água para cozinhar ovos. Todos os dias observamos tais mudanças sem pensarmos na sua natureza química. A finalidade deste curso é fazê-lo pensar como um químico, para olhar o *mundo macroscópico* – as coisas que conseguimos ver, tocar e medir diretamente – e visualizar as partículas e os acontecimentos do *mundo microscópico* que não podemos apreciar sem a tecnologia moderna e a nossa imaginação.

No princípio, alguns estudantes acham confuso o fato de o professor de química e o livro estarem alternando constantemente entre o mundo microscópico e o macroscópico. Lembre-se de que os dados para a investigação química vêm muitas vezes da observação de fenômenos em grande escala, mas as explicações estão frequentemente em um mundo invisível e parcialmente imaginado, o mundo microscópico dos átomos e das moléculas. Em outras palavras, muitas vezes, os químicos veem uma coisa (no mundo macroscópico) e pensam em outra (no mundo microscópico). Olhando para os pregos enferrujados da Figura 1.2, por exemplo, um químico poderá pensar nas propriedades básicas dos átomos de ferro e como estas unidades interagem com outros átomos e moléculas para produzir a transformação observada.

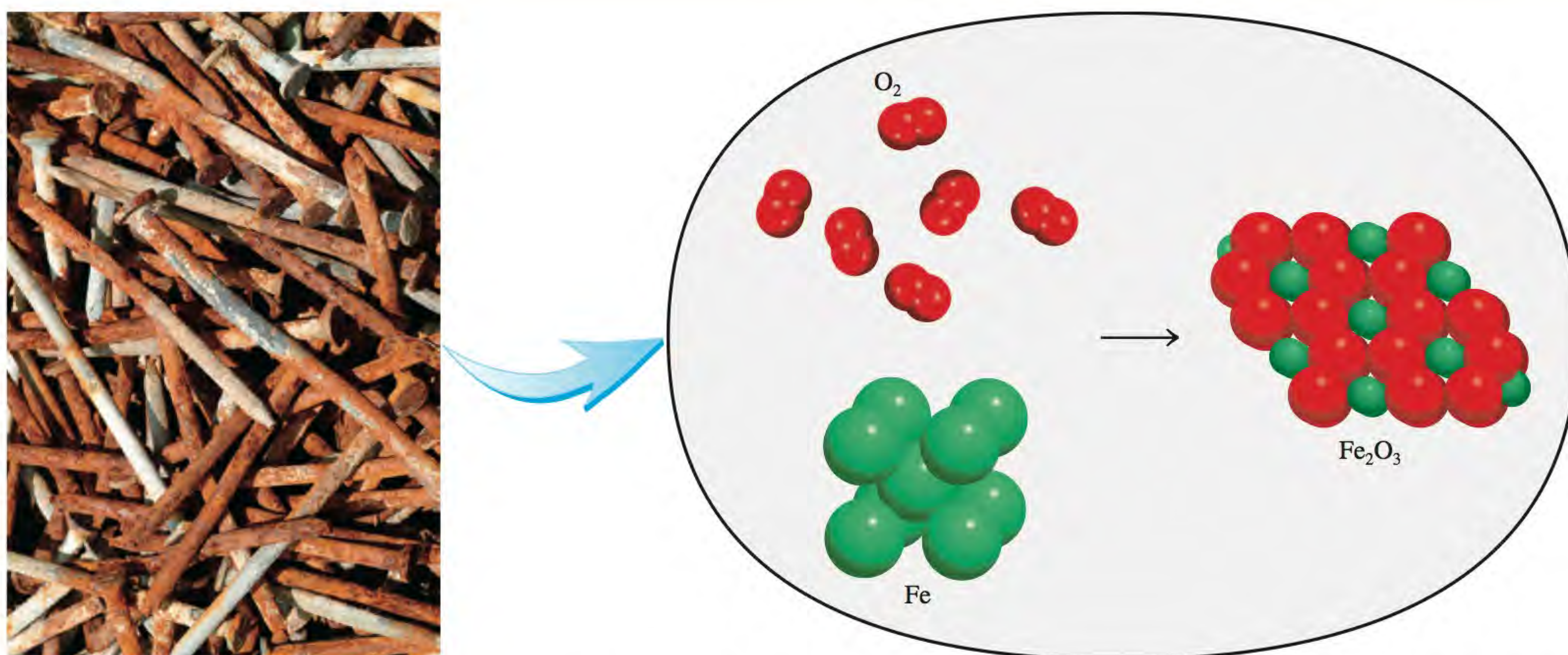



Figura 1.2 Representação molecular simplificada da formação de ferrugem ($Fe_2O_3$) a partir de átomos de ferro (Fe) e de moléculas de oxigênio ($O_2$). Na realidade, o processo necessita de água e a ferrugem também contém moléculas de água.

## 1.3 O método científico

Todas as ciências, incluindo as ciências sociais, empregam variações do que é conhecido como ***método científico,*** uma *abordagem sistemática à investigação.* Por exemplo, um psicólogo que queira saber o efeito do ruído na capacidade das pessoas para aprender química e um químico interessado em medir a quantidade de calor liberada pela combustão de hidrogênio no ar seguirão praticamente o mesmo procedimento na realização de suas investigações. O primeiro passo é definir cuidadosamente o problema. O segundo passo inclui a realização de experiências, fazendo observações cuidadosas e registrando informações, ou *resultados*, sobre o sistema – a parte do Universo que está sendo investigada. (Nos exemplos referidos, os sistemas são o grupo de pessoas que o psicólogo estudará e uma mistura de hidrogênio e ar.)

Os resultados obtidos em uma investigação podem ser ***qualitativos,*** *consistindo em observações gerais acerca do sistema* e ***quantitativos,*** *contendo números obtidos por várias medições do sistema.* Os químicos geralmente usam símbolos padronizados e equações no registro das suas observações e medições. Esta forma de representação não apenas simplifica o processo de registro, mas também proporciona uma base comum para a comunicação com outros químicos.

Quando as experiências estão acabadas e os dados registrados, o passo seguinte no método científico é a interpretação, isto é, o cientista procura explicar o fenômeno observado. Com base nos dados adquiridos, o investigador formula uma ***hipótese,*** *uma tentativa de explicação para um conjunto de observações.* Planejam-se novas experiências para testar a validade da hipótese, de tantas maneiras quantas possíveis, e o processo recomeça. A Figura 1.3 resume os passos principais do processo de investigação.

Após a coleta de uma grande quantidade de dados, torna-se por vezes desejável resumir as informações, por exemplo, em forma de lei. Em ciência, uma ***lei*** é *uma afirmação, verbal ou matemática, concisa da relação entre fenômenos que é sempre a mesma nas mesmas condições.* Por exemplo, a segunda lei do movimento de Sir Isaac Newton, da qual talvez você se recorde da Física do Ensino Médio, diz que a força é igual à massa vezes a aceleração ($F = ma$). O que esta lei significa é que um aumento da massa ou da aceleração de um objeto

Observação → Representação → Interpretação

**Figura 1.3** Os três níveis de estudo da química e as suas relações. A observação lida com os eventos do mundo macroscópico, constituído por átomos e por moléculas. A representação é uma simplificação científica para descrever uma experiência em símbolos e em equações químicas. Os químicos usam o seu conhecimento sobre os átomos e as moléculas para explicar os fenômenos que observam.

sempre aumentará a sua força proporcionalmente e uma diminuição da massa ou da aceleração sempre diminuirá a força.

As hipóteses que sobrevivem a vários testes experimentais da sua validade podem evoluir para teorias. Uma ***teoria*** *é um princípio unificador que explica um conjunto de fatos e/ou as leis que neles se baseiam.* As teorias também são constantemente testadas. Se uma teoria é negada por uma experiência, tem de ser eliminada ou modificada, de modo a tornar-se consistente com as observações experimentais. Provar ou negar uma teoria pode demorar anos ou até séculos, em parte porque a tecnologia necessária talvez não esteja disponível. A teoria atômica, que estudaremos no Capítulo 2, é um destes casos. Foram necessários mais de 2 mil anos para justificar este princípio fundamental da química, proposto pelo filósofo grego Demócrito. Um exemplo mais contemporâneo é a teoria do Big Bang sobre a origem do Universo discutida na página 6.

O progresso científico raramente, se é que alguma vez, é feito de uma forma rígida, passo a passo. Às vezes uma lei precede uma teoria; às vezes acontece o contrário. Dois cientistas podem começar a trabalhar em um projeto com o mesmo objetivo, mas terminam fazendo abordagens totalmente diferentes. Os cientistas são, afinal de contas, seres humanos e o seu modo de pensar e de trabalhar são muito influenciados por seu passado, treino e personalidade.

O desenvolvimento da ciência tem sido irregular e às vezes até ilógico. As grandes descobertas são, em geral, o resultado de contribuições cumulativas e da experiência de muitos trabalhadores, mesmo que o crédito da formulação de uma teoria ou de uma lei seja geralmente atribuído a um único indivíduo. Há, é claro, um elemento de sorte envolvido nas descobertas científicas, mas diz-se que "a sorte favorece uma mente preparada". É preciso uma pessoa atenta e bem treinada para reconhecer o significado de uma descoberta acidental e tirar toda a vantagem disso. Para cada história de sucesso, todavia, há centenas de casos em que cientistas passaram anos trabalhando em vão, e em que os resultados positivos apenas aconteceram depois de muito errar e de forma tão lenta que passaram despercebidos. No entanto, mesmo os becos sem saída contribuem de alguma forma para o corpo de conhecimento crescente sobre o Universo físico. É o amor pela pesquisa que mantém muitos cientistas no laboratório.

### *Revisão de conceitos*

Qual das seguintes declarações é verdadeira?

(a) Uma hipótese leva sempre à formulação de uma lei.

(b) O método científico é uma sequência rígida de passos para a resolução de problemas.

(c) Uma lei resume um conjunto de observações experimentais; uma teoria oferece uma explicação para as observações.

QUÍMICA EM AÇÃO

## O hélio primordial e a teoria do Big Bang

De onde viemos? Como o Universo começou? Os humanos têm formulado essas perguntas desde quando começaram a pensar. A busca por respostas proporciona um exemplo do método científico.

Na década de 1940, o físico russo-americano George Gamow formulou a hipótese de que o nosso Universo teve início há bilhões de anos em uma explosão gigantesca, ou *Big Bang*. Nos seus momentos iniciais, o Universo ocupava um volume minúsculo e era inimaginavelmente quente. Esta bola de fogo faiscante de radiação misturada com partículas microscópicas de matéria esfriou gradualmente de modo que átomos puderam se formar. Sob a influência da gravidade, eles aglomeraram-se para gerar bilhões de galáxias incluindo a nossa, a Via Láctea.

A ideia de Gamow é interessante e muito provocativa e foi experimentalmente testada de várias maneiras. Primeiro, as medições mostraram que o Universo está em expansão; isto é, as galáxias estão afastando-se umas das outras a grandes velocidades. Este fato é consistente com o nascimento explosivo do Universo. Imaginando a expansão ao contrário, como em um filme em reverso, os astrônomos deduziram que o Universo nasceu há cerca de 13 bilhões de anos. A segunda observação que apoia a hipótese de Gamow é a detecção da *radiação cósmica de fundo*. Ao longo de bilhões de anos, o Universo esfriou para 3 K (ou $-270$°C)! A esta temperatura, a maior parte da energia está na faixa das micro-ondas. Como o *Big Bang* deve ter ocorrido simultaneamente em todo o minúsculo volume do Universo em formação, a radiação que gerou deve ter preenchido todo o Universo. Portanto, a radiação deve ser a mesma, seja qual for a direção em que se observe. De fato, os sinais de micro-ondas registrados pelos astrônomos são *independentes* da direção.

A terceira parte da prova que apoia a hipótese de Gamow é a descoberta de hélio primordial. Os cientistas acreditam que o hélio e o hidrogênio (os elementos mais leves) foram os primeiros elementos formados nos passos iniciais da evolução cósmica. (Pensa-se que os elementos mais pesados, como o carbono, o nitrogênio e o oxigênio, tenham se formado mais tarde, por via de reações nucleares envolvendo o hidrogênio e o hélio no centro das estrelas.) Se assim for, um gás difuso de hidrogênio e de hélio teria se espalhado por todo o Universo primitivo antes da formação de muitas galáxias. Em 1995, os astrônomos analisaram a luz ultravioleta de um *quasar* (uma fonte intensa de luz e de sinais de rádio que acredita-se ser uma galáxia em explosão no extremo do Universo) distante e verificaram que, no seu percurso para a Terra, uma parte da luz era absorvida por átomos de hélio. Como este quasar está a mais de 10 bilhões de anos-luz (um ano-luz é a distância percorrida pela luz em um ano), a luz que chega à Terra revela acontecimentos que se deram há 10 bilhões de anos. Por que não se detectou o hidrogênio, que é mais abundante? Um átomo de hidrogênio tem apenas um elétron, que é arrancado pela luz do quasar em um processo conhecido como *ionização*. Os átomos de hidrogênio ionizados não são capazes de absorver a luz do quasar. Por outro lado, um átomo de hélio tem dois elétrons. A radiação pode arrancar um elétron, mas nem sempre os dois. Os átomos de hélio monoionizados ainda podem absorver luz e são, portanto, detectáveis.

Fotografia de uma galáxia distante, incluindo a posição de um quasar.

Os proponentes da explicação de Gamow alegraram-se com a deteção de hélio nas regiões longínquas do Universo. Como reconhecimento de todas as provas que a apoiam, os cientistas referem-se à hipótese de Gamow como a teoria do Big Bang.

## 1.4 Classificação da matéria

No início da Seção 1.1 definimos a química como o estudo da matéria e das transformações que ela sofre. ***Matéria*** é *tudo aquilo que ocupa espaço e tem massa*. A matéria inclui coisas que podemos ver e tocar (como a água, a terra e as árvores), bem como coisas que não vemos (como o ar). Assim, tudo no Universo tem uma relação "química".

Os químicos distinguem várias subcategorias de matéria baseadas na composição e nas propriedades. As classificações da matéria incluem substâncias, misturas, elementos e compostos, bem como átomos e moléculas, que consideraremos no Capítulo 2.

## Substâncias e misturas

Uma ***substância*** *é uma forma de matéria que tem uma composição definida (constante) e propriedades distintas.* Temos como exemplos a água, a amônia, o açúcar (sacarose), o ouro e o oxigênio. As substâncias diferem umas das outras na composição e podem ser identificadas por seu aspecto, cheiro, sabor e outras propriedades.

Uma ***mistura*** *é uma combinação de duas ou mais substâncias em que estas conservam as suas identidades distintas.* Alguns exemplos familiares são o ar, as bebidas, o leite e o cimento. As misturas não têm uma composição constante. Por isso, amostras de ar colhidas em cidades diferentes certamente terão composições diferentes devido às diferenças de altitude, poluição, etc.

As misturas podem ser homogêneas ou heterogêneas. Quando uma colher de açúcar se dissolve em água obtemos uma ***mistura homogênea*** na qual *a composição é a mesma em toda a sua extensão.* Se misturarmos areia com limalha de ferro, contudo, os grãos de areia e a limalha de ferro mantêm-se separados (Figura 1.4). Este tipo de mistura é chamado de ***mistura heterogênea*** porque *a sua composição não é uniforme.*

Qualquer mistura, homogênea ou heterogênea, pode ser criada e depois separada por meios físicos em seus componentes puros sem alterar a identidade dos componentes. Assim, o açúcar pode ser recuperado de uma solução em água por evaporação da água até à secura. A condensação do vapor devolve-nos o componente água. Para separar a mistura ferro-areia, podemos usar um ímã para retirar a limalha de ferro da areia, pois a areia não é atraída pelo ímã [ver a Figura 1.4 (b)]. Depois da separação, os componentes da mistura terão a mesma composição e propriedades que tinham no início.

## Elementos e compostos

As substâncias podem ser elementos ou compostos. Um ***elemento*** *é uma substância que não pode ser separada em substâncias mais simples por processos químicos.* Até agora, foram identificados, sem sombra de dúvida, 118 elementos. A maior parte deles ocorre naturalmente na Terra. Os outros foram criados pelos cientistas por meio de processos nucleares, que são o assunto do Capítulo 19 deste livro.

(a)

(b)

**Figura 1.4** (a) A mistura contém limalha de ferro e areia. (b) Um ímã separa a limalha da mistura. A mesma técnica é usada, em uma escala maior, para separar o ferro e o aço de objetos não magnéticos, como o alumínio, o vidro e os plásticos.

**Tabela 1.1** Alguns elementos comuns e seus símbolos

| Nome | Símbolo | Nome | Símbolo | Nome | Símbolo |
|---|---|---|---|---|---|
| Alumínio | Al | Cromio | Cr | Níquel | Ni |
| Arsênio | As | Enxofre | S | Nitrogênio | N |
| Bário | Ba | Estanho | Sn | Ouro | Au |
| Bismuto | Bi | Ferro | Fe | Oxigênio | O |
| Bromo | Br | Flúor | F | Platina | Pt |
| Cálcio | Ca | Fósforo | P | Potássio | K |
| Carbono | C | Hidrogênio | H | Prata | Ag |
| Chumbo | Pb | Iodo | I | Silício | Si |
| Cloro | Cl | Magnésio | Mg | Sódio | Na |
| Cobalto | Co | Manganês | Mn | Tungstênio | W |
| Cobre | Cu | Mercúrio | Hg | Zinco | Zn |

Por conveniência, os químicos usam símbolos de uma ou duas letras para representar os elementos. A primeira letra do símbolo é *sempre* maiúscula, mas as letras seguintes não. Por exemplo, Co é o símbolo do elemento cobalto, enquanto CO é a fórmula da molécula do monóxido de carbono. A Tabela 1.1 mostra os nomes e os símbolos dos elementos mais comuns; uma lista completa dos elementos aparece no verso da capa do livro. Os símbolos de alguns elementos derivam dos seus nomes latinos – por exemplo, Au de *aurum* (ouro), Fe de *ferrum* (ferro) e Na de *natrium* (sódio) – ao passo que a maior parte deles vem dos seus nomes ingleses. O Apêndice 1 explica a origem dos nomes e faz uma listagem dos descobridores da maioria dos elementos.

Os átomos da maior parte dos elementos podem interagir uns com os outros para formar compostos. O hidrogênio gasoso, por exemplo, entra em combustão com o oxigênio para formar água, que tem propriedades bastante diferentes das dos materiais iniciais. A água é constituída por duas partes de hidrogênio e uma parte de oxigênio. Esta composição não se altera, quer a água venha de uma torneira nos Estados Unidos, de um lago na Mongólia ou de um manto de gelo de Marte. Assim, a água é um ***composto,*** *uma substância composta de átomos de dois ou mais elementos quimicamente unidos em proporções fixas.* Ao contrário do que acontece com as misturas, os compostos apenas podem ser separados em seus componentes puros por processos químicos.

As relações entre os elementos, compostos e outras categorias de matéria estão resumidas na Figura 1.5.

### Revisão de conceitos

Quais dos seguintes diagramas representam elementos e quais representam compostos? Cada esfera (ou esfera truncada) representa um átomo.

(a) (b) (c) (d)

Matéria

Misturas

Separação por métodos físicos

Substâncias puras

Misturas homogêneas

Misturas heterogêneas

Compostos

Separação por métodos químicos

Elementos

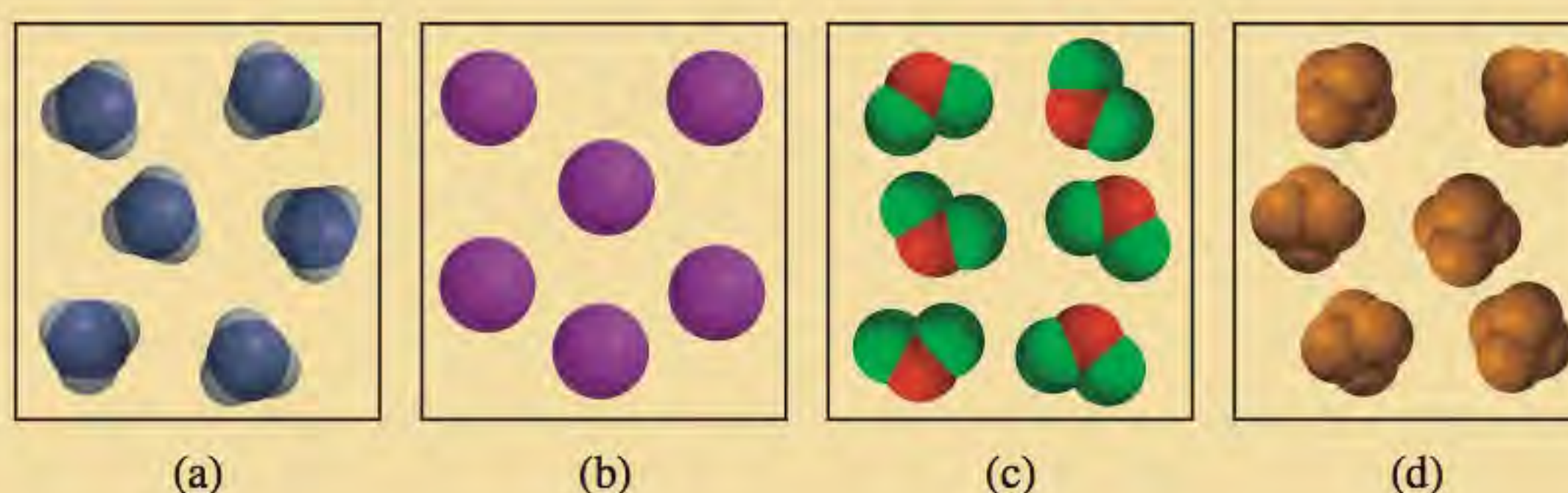
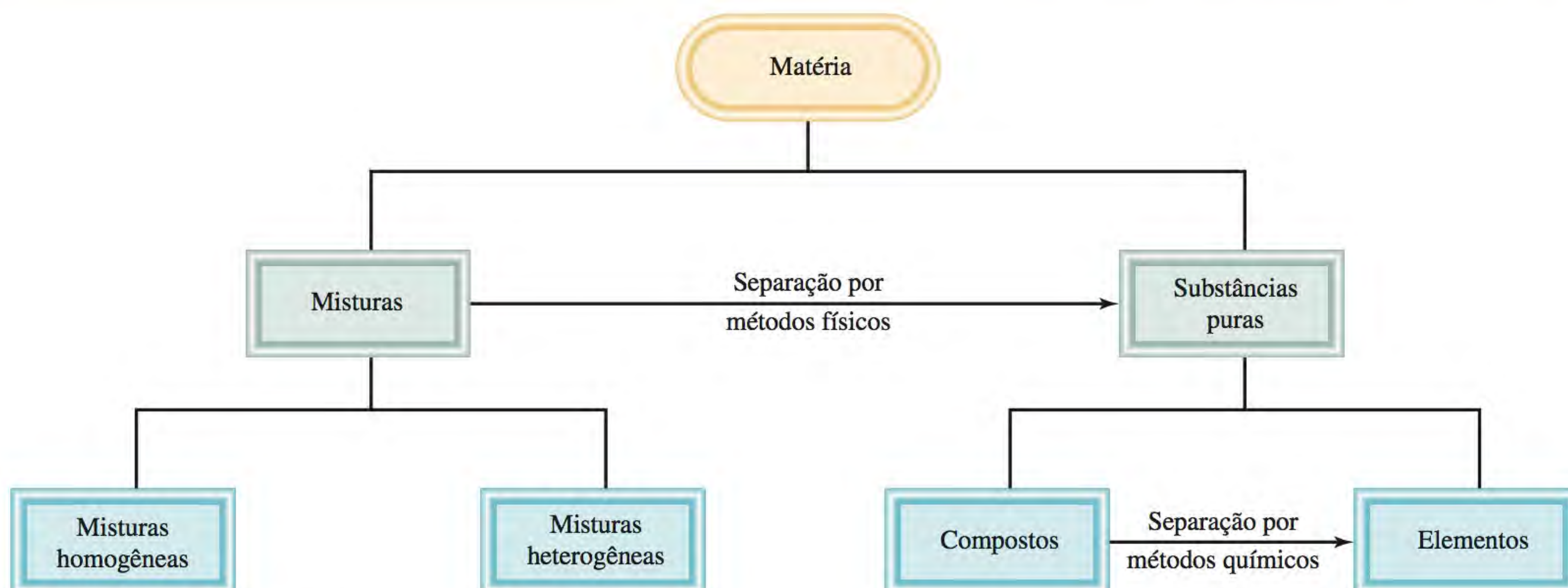



**Figura 1.5** A classificação da matéria.

## 1.5 Os três estados da matéria

Todas as substâncias, pelo menos em princípio, existem em três estados: sólido, líquido e gasoso. Como mostra a Figura 1.6, os gases diferem dos líquidos e dos sólidos nas distâncias entre as moléculas. Em um sólido, as moléculas mantêm-se próximas umas das outras de uma forma ordenada com pouca liberdade de movimento. As moléculas em um líquido estão próximas umas das outras mas não se mantêm em uma posição rígida e podem mover-se umas em relação às outras. Em um gás, as moléculas estão separadas por distâncias que são grandes quando comparadas com as dimensões das moléculas.

Os três estados da matéria podem interconverter-se sem alterar a composição da substância. Por aquecimento, um sólido (por exemplo, gelo) derreterá para formar um líquido (água). (A temperatura a que esta transição ocorre chama-se *ponto de fusão.*) Continuando o aquecimento, o líquido se converterá em um gás. (Esta conversão dá-se no *ponto de ebulição* do líquido.) Por outro lado, o resfriamento de um gás leva à sua condensação em um líquido. Quando o líquido é resfriado, ele congelará formando o sólido. A Figura 1.7 mostra os três

Sólido

Líquido

Gasoso

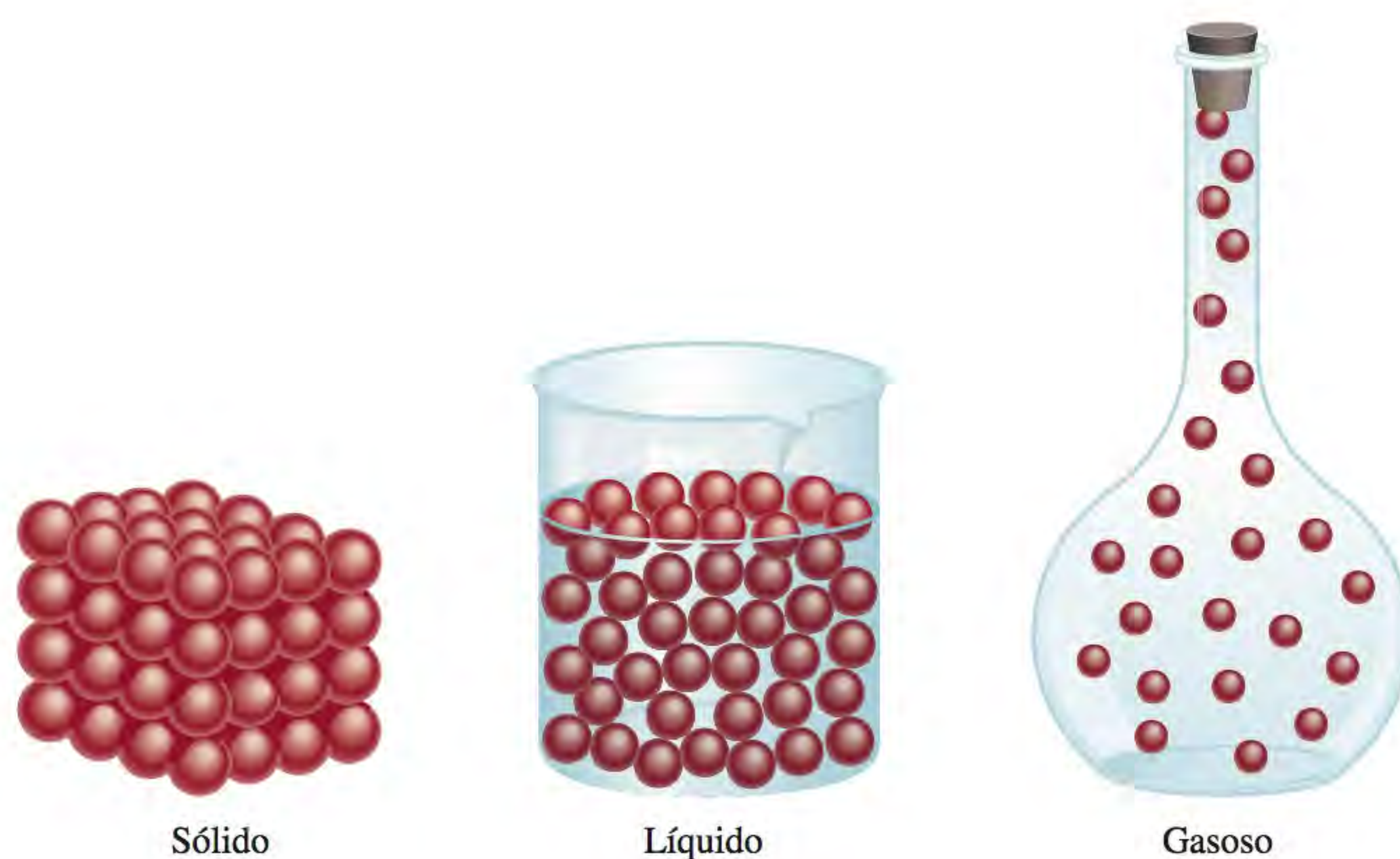
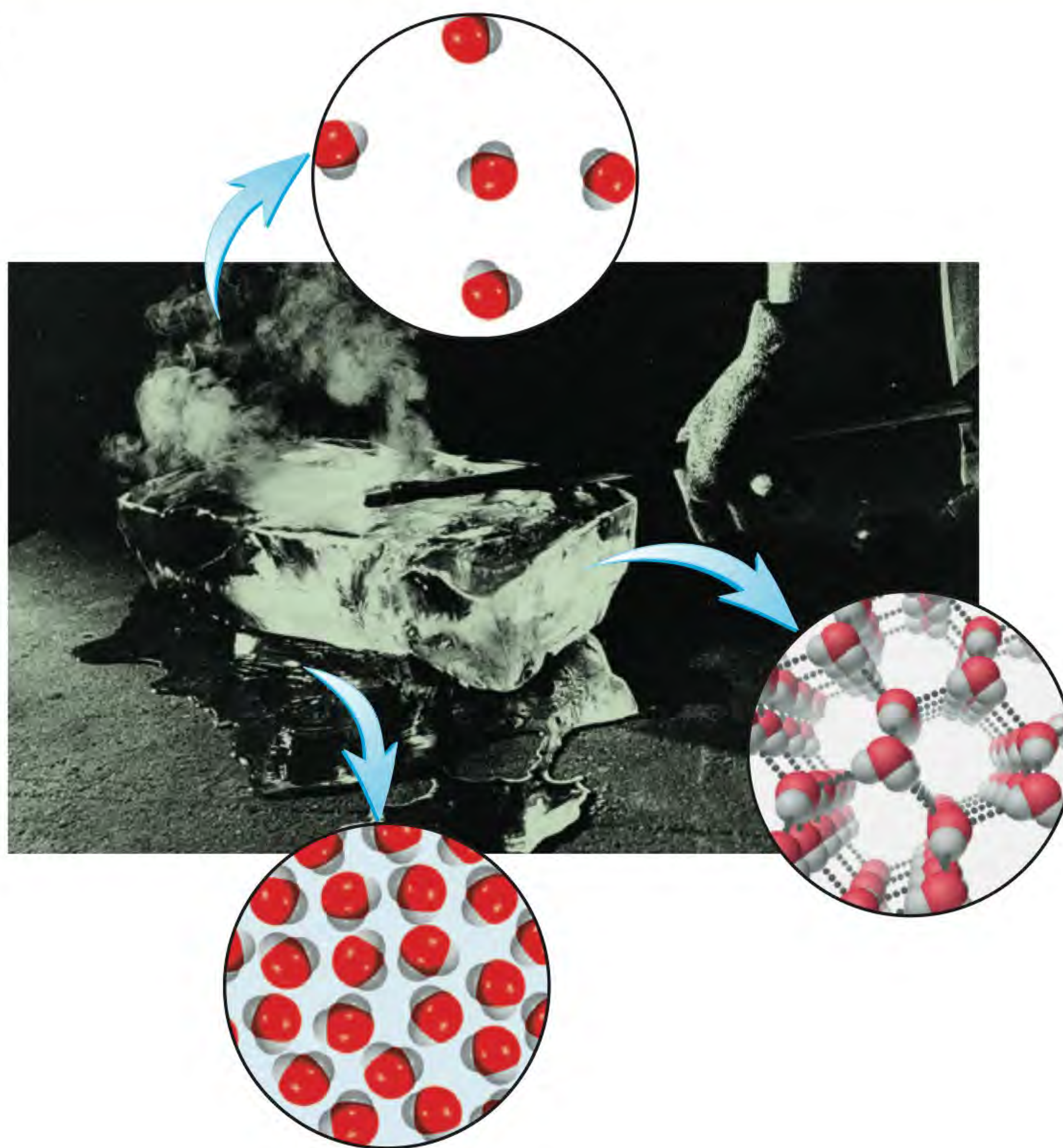



**Figura 1.6** Representações microscópicas de um sólido, de um líquido e de um gás.

**Figura 1.7** Os três estados da matéria. Um ferro quente converte gelo em água e vapor.

estados da água. Note que as propriedades da água são únicas entre as substâncias comuns pelo fato de as moléculas no estado líquido estarem mais próximas umas das outras do que no estado sólido.

### Revisão de conceitos

Um cubo de gelo é colocado dentro de um recipiente que depois é fechado. Quando aquecido, o cubo de gelo primeiro derrete-se; depois, a água ferve e transforma-se em vapor. Qual das seguintes afirmações é verdadeira?

(a) A aparência física da água é diferente em cada fase da transformação.
(b) A massa de água é maior sob a forma de gelo e menor como vapor.

## 1.6 Propriedades físicas e químicas da matéria

As substâncias são identificadas pelas suas propriedades, bem como pela sua composição. A cor, o ponto de fusão e o ponto de ebulição são propriedades físicas. Uma ***propriedade física*** *pode ser medida e observada sem alterar a composição ou a identidade de uma substância.* Por exemplo, podemos medir o ponto de fusão do gelo aquecendo um bloco de gelo e registrando a temperatura

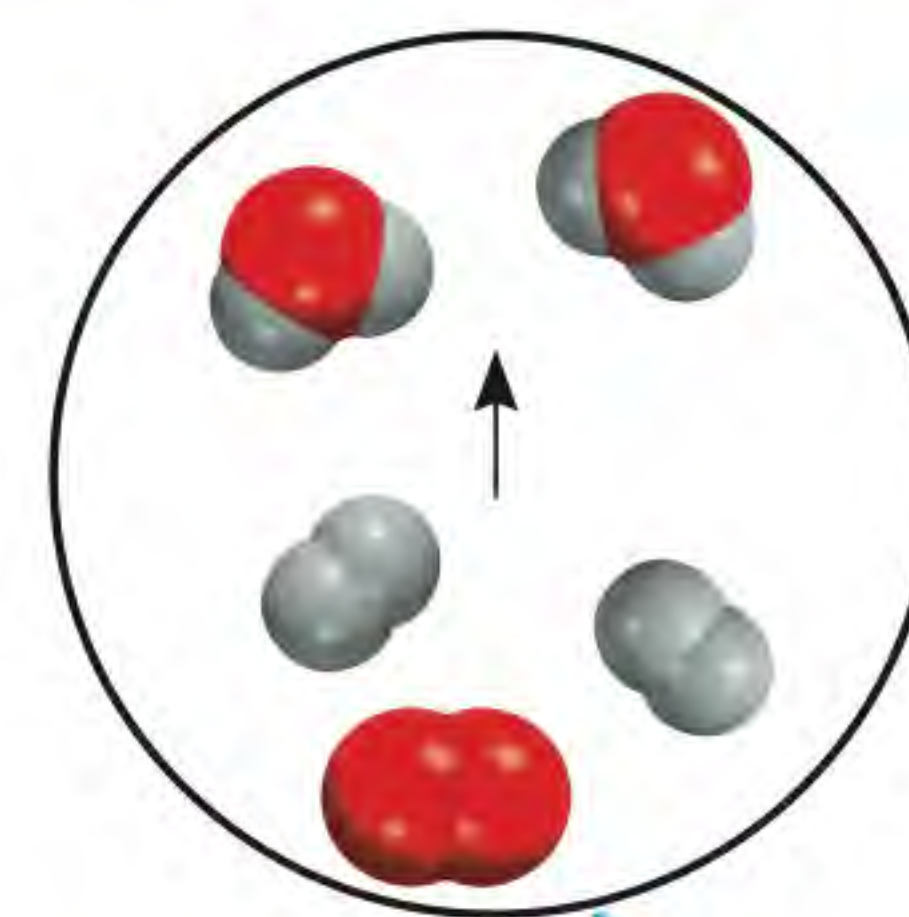
a que este se converte em água. A água difere do gelo apenas na aparência, não na composição, logo, esta é uma transformação física; podemos congelar a água e recuperar o gelo original. Portanto, o ponto de fusão de uma substância é uma propriedade física. Do mesmo modo, quando dizemos que o gás hélio é mais leve do que o ar, estamos nos referindo a uma propriedade física.

Por outro lado, a afirmação "O hidrogênio entra em combustão com o oxigênio para formar água" descreve uma ***propriedade química*** do hidrogênio, porque *para observar esta propriedade temos de realizar uma transformação química,* neste caso, a combustão. Depois da transformação, a substância original, o hidrogênio, terá desaparecido e tudo o que restará será uma substância química diferente – água. *Não é possível* recuperar o hidrogênio da água recorrendo a uma transformação física, como ferver ou congelar.

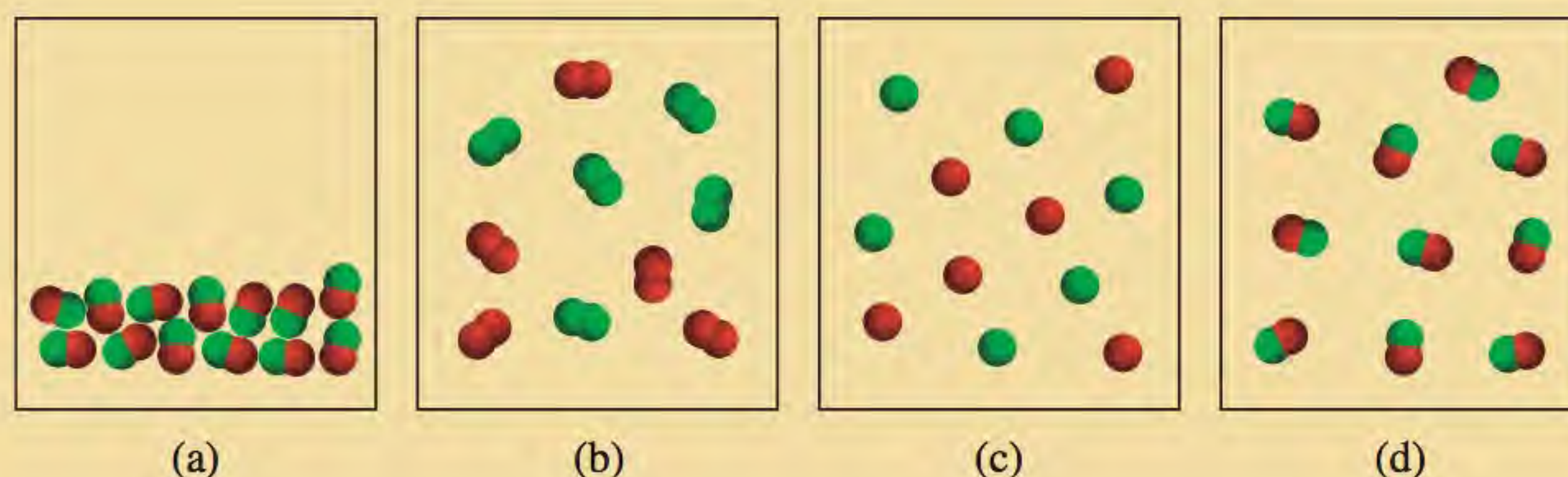
Hidrogênio em combustão no ar para formar água.

Sempre que cozinhamos um ovo, realizamos uma transformação química. Quando submetidas a uma temperatura de cerca de 100°C, a gema e a clara do ovo sofrem mudanças que alteram não só o seu aspecto, mas também a sua constituição química. Ao ser injerido, o ovo é novamente transformado por substâncias nos nossos corpos chamadas *enzimas*. Esta ação digestiva é outro exemplo de transformação química. O que acontece durante a digestão depende das propriedades químicas, quer das enzimas, quer dos alimentos.

Todas as propriedades mensuráveis da matéria podem ser classificadas em uma de duas categorias: propriedades extensivas e propriedades intensivas. O valor medido de uma ***propriedade extensiva*** *depende da quantidade de matéria considerada.* A ***massa***, que é *a quantidade de matéria em uma dada amostra de substância,* é uma propriedade extensiva. Mais matéria significa mais massa. Valores da mesma propriedade extensiva podem ser adicionados. Por exemplo, duas moedas de cobre terão uma massa que é a soma das massas de cada moeda, e o comprimento de duas quadras de tênis é a soma dos comprimentos de cada quadra. O ***volume*** é outra propriedade extensiva. O valor de uma propriedade extensiva depende da quantidade de matéria.

O valor medido de uma ***propriedade intensiva*** *não depende da quantidade de matéria considerada.* A ***densidade***, definida como *a massa de um objeto dividida pelo seu volume,* é uma propriedade intensiva, assim como a temperatura. Suponhamos que temos dois béqueres com água à mesma temperatura. Se os combinarmos de modo a obter uma única quantidade de água em um béquer maior, a temperatura da quantidade maior de água será a mesma que nos dois béqueres separados. Ao contrário da massa, do comprimento ou do volume, a temperatura e outras propriedades intensivas não são aditivas.

### Revisão de conceitos

O diagrama em (a) mostra um composto formado por átomos de dois elementos (representado pelas esferas de cor diferente) no estado líquido. Quais dos diagramas (b) a (d) representam uma alteração física e quais representam uma alteração química?

(a) (b) (c) (d)

## 1.7 Medição

As medições que os químicos fazem são muitas vezes usadas em cálculos para obter outras quantidades relacionadas. Vários instrumentos permitem medir as propriedades de uma substância: a régua mede o comprimento; a bureta, a pipeta, a proveta e o balão volumétrico medem o volume (Figura 1.8); a balança mede a massa; o termômetro mede a temperatura. Estes instrumentos fornecem medidas de ***propriedades macroscópicas***, que *podem ser determinadas diretamente.* As ***propriedades microscópicas****, na escala atômica ou molecular, têm de ser determinadas por métodos indiretos*, como veremos no Capítulo 2.

Uma quantidade medida é geralmente escrita como um número com uma unidade apropriada. Dizer que a distância entre Nova York e São Francisco de carro por um certo caminho é 5166 não tem qualquer significado. Temos de especificar que a distância é 5166 quilômetros. O mesmo é válido em química; as unidades são essenciais para referir medidas corretamente.

### Unidades SI

Durante muitos anos os cientistas registraram as medições em *unidades métricas*, que estão relacionadas decimalmente, isto é, por potências de 10. Contudo, em 1960, a Conferência Geral de Pesos e Medidas, a autoridade internacional em unidades, propôs um sistema métrico revisto chamado ***Sistema Internacional de Unidades*** (abreviadamente ***SI***, do francês *S*ystème *I*nternational d'Unités). A Tabela 1.2 apresenta as sete unidades básicas do SI. Todas as outras unidades de medição podem ser derivadas destas unidades básicas. Tal como as unidades métricas, as unidades SI modificam-se de modo decimal por uma série de prefixos, como mostra a Tabela 1.3. Neste livro usaremos unidades métricas e SI.

Medidas que utilizaremos com frequência no nosso estudo de química incluem o tempo, a massa, o volume, a densidade e a temperatura.

mL
0
1
2
3
4
15
16
17
18
19
20

25 mL

mL
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

1 litro

Bureta Pipeta Proveta Balão volumétrico

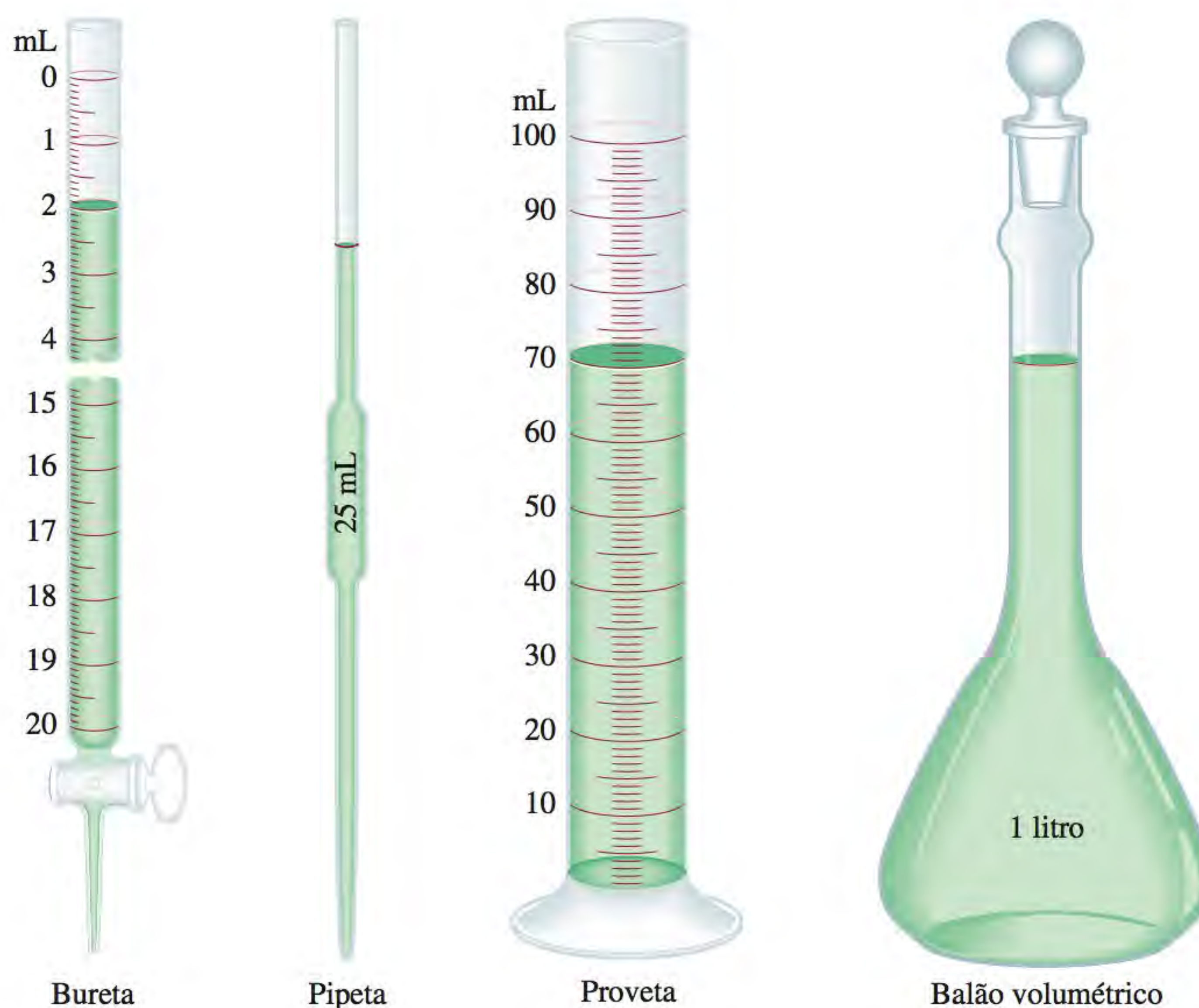



**Figura 1.8** Alguns instrumentos para medir volumes comuns em um laboratório de química. Estes instrumentos não estão desenhados em suas respectivas escalas. Discutiremos a utilização destes instrumentos de medida no Capítulo 4.

**Tabela 1.2** Unidades básicas SI

| Grandeza base | Nome da unidade | Símbolo |
|---|---|---|
| Comprimento | metro | m |
| Corrente elétrica | ampere | A |
| Intensidade luminosa | candela | cd |
| Massa | quilograma | kg |
| Quantidade de substância | mol | mol |
| Temperatura | kelvin | K |
| Tempo | segundo | s |

**Tabela 1.3** Prefixos usados com as unidades SI

| Prefixo | Símbolo | Significado | Exemplo |
|---|---|---|---|
| tera- | T | 1 000 000 000 000 ou $10^{12}$ | 1 terametro (Tm) = $1 \times 10^{12}$ m |
| giga- | G | 1 000 000 000 ou $10^9$ | 1 gigametro (Gm) = $1 \times 10^9$ m |
| mega- | M | 1 000 000 ou $10^6$ | 1 megametro (Mm) = $1 \times 10^6$ m |
| quilo- | k | 1 000 ou $10^3$ | 1 quilômetro (km) = $1 \times 10^3$ m |
| deci- | d | 1/10 ou $10^{-1}$ | 1 decímetro (dm) = $1 \times 10^{-1}$ m |
| centi- | c | 1/100 ou $10^{-2}$ | 1 centímetro (cm) = $1 \times 10^{-2}$ m |
| mili- | m | 1/1000 ou $10^{-3}$ | 1 milímetro (mm) = $1 \times 10^{-3}$ m |
| micro- | $\mu$ | 1/1 000 000 ou $10^{-6}$ | 1 micrômetro ($\mu$m) = $1 \times 10^{-6}$ m |
| nano- | n | 1/1 000 000 000 ou $10^{-9}$ | 1 nanômetro (nm) = $1 \times 10^{-9}$ m |
| pico- | p | 1/1 000 000 000 000 ou $10^{-12}$ | 1 picômetro (pm) = $1 \times 10^{-12}$ m |

**Repare que o prefixo métrico simplesmente representa um número:**

**1 mm = $1 \times 10^{-3}$ m**

Um astronauta saltando na superfície da lua.

## Massa e peso

Os termos "massa" e "peso" são muitas vezes usados indistintamente, embora representem grandezas diferentes. Enquanto a massa é uma medida da quantidade de matéria em um objeto, o ***peso***, tecnicamente falando, *é a força que a gravidade exerce em um objeto.* Uma maçã que cai de uma árvore é atraída pela gravidade da Terra. A massa da maçã é constante e não depende da sua localização, mas o seu peso sim. Por exemplo, na superfície da Lua, a maçã pesaria apenas um sexto do seu peso na Terra, porque a gravidade na Lua é apenas um sexto da gravidade da Terra. A gravidade inferior da Lua permitiu aos astronautas saltar com relativa facilidade apesar de suas roupas volumosas e equipamentos. Os químicos estão principalmente interessados na massa, que é determinada com uma balança; estranhamente, o processo de medição da massa chama-se *pesagem.*

A unidade SI de massa é o *quilograma* (kg). Ao contrário das unidades de comprimento e de tempo, que se baseiam em processos naturais que podem ser reproduzidos pelos cientistas em qualquer lugar, o quilograma é definido em termos de um determinado objeto (Figura 1.9). Em química, contudo, a unidade menor, *grama* (g), é mais conveniente:

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 1 \times 10^3 \text{ g}$$

**Figura 1.9** O quilograma-padrão, formado por uma barra constituída por uma liga de platina e de irídio, está guardado em um cofre no Bureau International des Poids et Mesures, em Sèvres, França. Em 2007 descobriu-se que a liga tinha misteriosamente perdido cerca de 50 $\mu$g!

Volume: 1000 $cm^3$
1000 mL
1 $dm^3$
1 L

1 cm
10 cm = 1 dm

Volume: 1 $cm^3$;
1 mL

1 cm

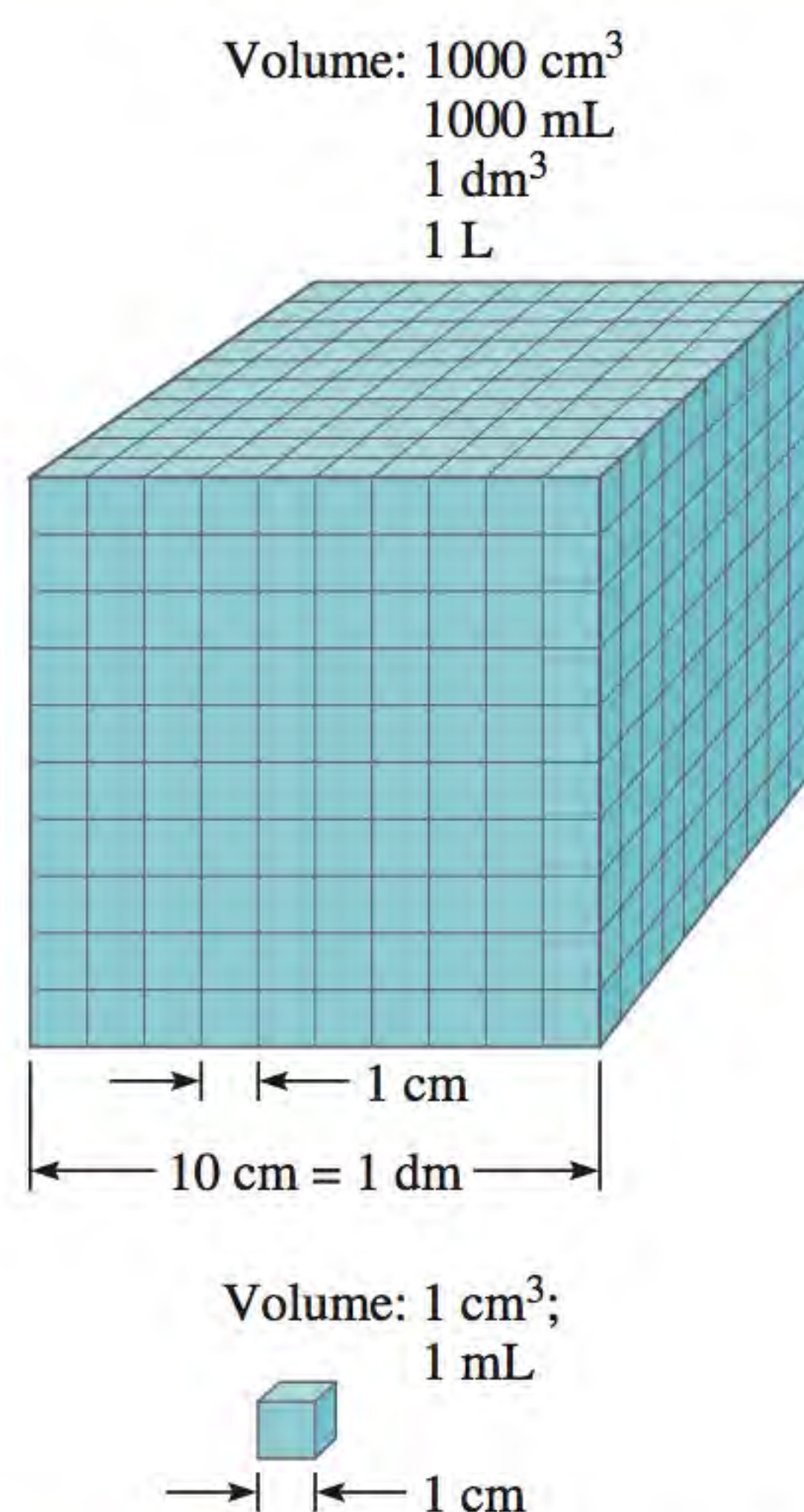



**Figura 1.10** Comparação de dois volumes, 1 mL e 1000 mL.

## Volume

A unidade SI de comprimento é o *metro* (m) e a unidade derivada SI para o volume é o *metro cúbico* ($m^3$). No entanto, os químicos trabalham em geral com volumes muito menores, como o centímetro cúbico ($cm^3$) e o decímetro cúbico ($dm^3$):

$$1\ cm^3 = (1 \times 10^{-2}\,m)^3 = 1 \times 10^{-6}\,m^3$$

$$1\ dm^3 = (1 \times 10^{-1}\,m)^3 = 1 \times 10^{-3}\,m^3$$

Outra unidade de volume comum é o litro (L). Um ***litro*** é *o volume ocupado por um decímetro cúbico.* O volume de um litro é igual a 1000 mililitros (mL) ou 1000 $cm^3$:

$$\begin{aligned} 1\ L &= 1000\ mL \\ &= 1000\ cm^3 \\ &= 1\ dm^3 \end{aligned}$$

e um mililitro é igual a um centímetro cúbico:

$$1\ mL = 1\ cm^3$$

A Figura 1.10 compara as dimensões relativas dos dois volumes. Apesar de o litro não ser uma unidade SI, os volumes são geralmente expressos em litros e mililitros.

## Densidade

A equação para a densidade é

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

ou

$$d = \frac{m}{V} \tag{1.1}$$

onde *d, m* e *V* representam a densidade, a massa e o volume, respectivamente. Como a densidade é uma propriedade intensiva e não depende da quantidade de massa presente, para uma determinada substância a razão da massa pelo volume é sempre a mesma; em outras palavras, *V* aumenta com *m.* Geralmente, a densidade diminui com a temperatura.

A unidade SI derivada para a densidade é o quilograma por metro cúbico ($kg/m^3$). Esta unidade é desajeitadamente grande para a maior parte das aplicações químicas. Por isso, é mais comum usar o grama por centímetro cúbico ($g/cm^3$) e o seu equivalente, gramas por mililitro (g/mL), para as densidades de sólidos e de líquidos. Como as densidades dos gases são muito pequenas, as representamos em unidades de gramas por litro (g/L):

$$1\ g/cm^3 = 1\ g/mL = 1000\ kg/m^3$$

$$1\ g/L = 0{,}001\ g/mL$$

A Tabela 1.4 apresenta as densidades de várias substâncias.

Os Exemplos 1.1 e 1.2 mostram cálculos de densidades.

**Tabela 1.4** Densidades de algumas substâncias a 25°C

| Substância | Densidade ($g/cm^3$) |
|---|---|
| Ar* | 0,001 |
| Etanol | 0,79 |
| Água | 1,00 |
| Grafite | 2,2 |
| Sal de cozinha | 2,2 |
| Alumínio | 2,70 |
| Diamante | 3,5 |
| Ferro | 7,9 |
| Mercúrio | 13,6 |
| Ouro | 19,3 |
| Ósmio† | 22,6 |

*Medido a 1 atmosfera.
†O ósmio (Os) é o elemento mais denso conhecido.

## Exemplo 1.1

O ouro é um metal precioso quimicamente inerte e usado essencialmente na ourivesaria, na odontologia e em equipamentos eletrônicos. Um pedaço de lingote de ouro com massa de 301 g tem um volume de 15,6 $cm^3$. Calcule a densidade do ouro.

***Resolução*** A massa e o volume foram dados e devemos calcular a densidade. Portanto, com base na Equação 1.1, podemos escrever

$$\begin{aligned} d &= \frac{m}{V} \\ &= \frac{301\ \text{g}}{15{,}6\ \text{cm}^3} \\ &= 19{,}3\ \text{g/cm}^3 \end{aligned}$$

***Exercício*** Um pedaço de platina metálica de densidade 21,5 $g/cm^3$ ocupa o volume de 4,49 $cm^3$. Qual é a sua massa?

Barras de ouro e o arranjo de estado sólido dos átomos de ouro.

Problemas semelhantes: 1.21, 1.22.

## Exemplo 1.2

A densidade do mercúrio, o único metal líquido à temperatura ambiente, é 13,6 g/mL. Calcule a massa de 5,50 mL do líquido.

***Resolução*** A densidade e o volume de um líquido foram dados e devemos calcular a massa do líquido. Rearranjamos a Equação 1.1 para dar

$$\begin{aligned} m &= d \times V \\ &= 13{,}6\frac{\text{g}}{\cancel{\text{mL}}} \times 5{,}50\ \cancel{\text{mL}} \\ &= 74{,}8\ \text{g} \end{aligned}$$

***Exercício*** A densidade do ácido sulfúrico na bateria de um certo carro é 1,41 g/mL. Calcule a massa de 242 mL do líquido.

Mercúrio

Problemas semelhantes: 1.21, 1.22.

## Escalas de temperatura

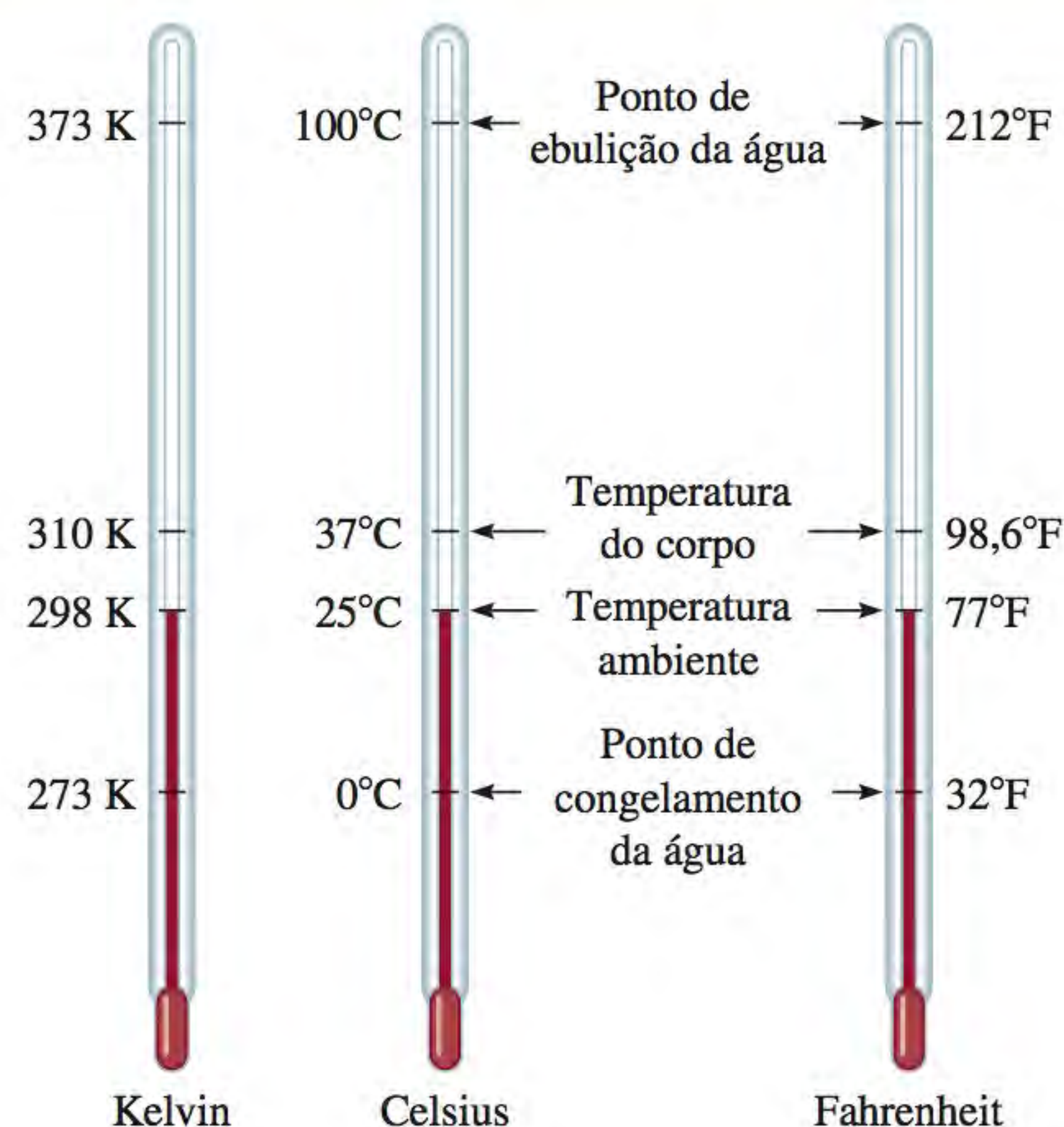
Há atualmente três escalas de temperatura em uso. As suas unidades são °F (graus Fahrenheit), °C (graus Celsius) e K (kelvin). A escala Fahrenheit, que é a escala mais usada nos Estados Unidos fora do laboratório, define os pontos de fusão e de ebulição normais da água como 32°F e 212°F, respectivamente. A escala Celsius divide o intervalo entre o ponto de fusão (0°C) e o ponto de ebulição (100°C) da água em 100 graus. Como se vê na Tabela 1.2, o ***kelvin*** *é a unidade de SI básica de temperatura*; é a escala de temperatura *absoluta*. Por absoluto entende-se que o zero na escala Kelvin, representado por 0 K, é a temperatura mais baixa que se pode atingir em teoria. Por outro lado, 0°F e 0°C baseiam-se no comportamento de uma substância escolhida arbitrariamente, a água. A Figura 1.11 compara as três escalas de temperatura.

Note que a escala Kelvin não tem o sinal de grau. Além disso, as temperaturas expressas em kelvin nunca podem ser negativas.

O tamanho de um grau na escala Fahrenheit é apenas 100/180, ou 5/9, de um grau na escala Celsius. Para converter graus Fahrenheit em graus Celsius, escrevemos

$$?°\text{C} = (°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}} \qquad (1.2)$$

**Figura 1.11** Comparação entre as três escalas de temperatura: Celsius, Fahrenheit e a escala absoluta (Kelvin). Note que há 100 divisões, ou 100 graus, entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição da água na escala Celsius e há 180 graus entre os mesmos limites de temperatura na escala Fahrenheit. A escala Celsius era inicialmente chamada de escala centígrada.

373 K | 100°C | Ponto de ebulição da água | 212°F
310 K | 37°C | Temperatura do corpo | 98,6°F
298 K | 25°C | Temperatura ambiente | 77°F
273 K | 0°C | Ponto de congelamento da água | 32°F
Kelvin | Celsius | Fahrenheit

A equação seguinte é usada para converter graus Celsius em graus Fahrenheit:

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F \qquad (1.3)$$

As unidades das escalas Kelvin e Celsius têm o mesmo tamanho: isto é, um grau Celsius é equivalente a um kelvin. Estudos experimentais mostraram que o zero absoluto na escala Kelvin é equivalente a −273,15°C na escala Celsius. Assim, podemos usar a equação seguinte para converter graus Celsius em kelvin:

$$?\ K = (°C + 273{,}15°C)\frac{1\ K}{1°C} \qquad (1.4)$$

Frequentemente, precisamos converter graus Celsius para graus Fahrenheit e graus Celsius para kelvin. O Exemplo 1.3 ilustra estas conversões.

O texto *Química em Ação* da página 17 mostra por que devemos ter cuidado com as unidades nos trabalhos científicos.

A solda é muito usada na construção de circuitos eletrônicos.

## Exemplo 1.3

(a) A solda é uma liga de estanho e chumbo usada em circuitos eletrônicos. Uma certa solda tem um ponto de fusão de 224°C. Qual é seu ponto de fusão em graus Fahrenheit? (b) O hélio tem o ponto de ebulição mais baixo de todos os elementos, −452°F. Converta esta temperatura em graus Celsius. (c) O mercúrio, o único metal que existe no estado líquido à temperatura ambiente, funde a −38,9°C. Converta este ponto de fusão para a escala Kelvin.

***Resolução*** Estas três partes necessitam que convertamos escalas de temperatura, portanto, vamos precisar das Equações (1.2), (1.3) e (1.4). Lembre-se de que a temperatura mais baixa na escala Kelvin é zero (0 K); portanto, ela nunca pode ser negativa.

(a) Para fazer esta conversão, escrevemos:

$$\frac{9°F}{5°C} \times (224°C) + 32°F = 435°F$$

QUÍMICA EM AÇÃO

## A importância das unidades

Em dezembro de 1998, a NASA lançou um satélite de 125 milhões de dólares, o Satélite Climático de Marte, que pretendia ser o primeiro a estudar o clima do planeta vermelho. Após uma viagem de 416 milhões de milhas, esperava-se que a aeronave entrasse em órbita em torno de Marte a 23 de setembro de 1999. Em vez disso, ela entrou na atmosfera de Marte cerca de 100 km (62 milhas) abaixo do planejado e foi destruída pelo calor. Os controladores da missão disseram que a perda da aeronave foi devido à falha de conversão das unidades de medida inglesas para o sistema métrico no programa de navegação.

Os engenheiros da Lockheed Martin Corporation que construíram a aeronave especificaram o seu impulso em libras, que é uma unidade inglesa. Por outro lado, os cientistas do Laboratório de Propulsão a Jato da NASA supuseram que os dados de impulsão recebidos estavam expressos em unidades métricas, como newtons. Normalmente a libra é uma unidade de massa. Contudo, quando expressa como uma unidade de força, 1 lb (libra) é a força devida à atração da gravidade sobre um objeto com essa massa. Para fazer a conversão entre libra e newton, começamos com 1 lb = 0,4536 kg e, com a segunda lei do movimento de Newton,

$$\begin{aligned}\text{Força} &= \text{massa} \times \text{aceleração}\\ &= 0{,}4536\ \text{kg} \times 9{,}81\ \text{m/s}^2\\ &= 4{,}45\ \text{kg m/s}^2\\ &= 4{,}45\ \text{N}\end{aligned}$$

porque 1 newton (N) = 1 kg m/s$^2$. Portanto, em vez de converter uma libra de força em 4,45 N, os cientistas trataram-na como 1 N.

Como consequência, o impulso do motor, expresso em newtons, era muito inferior ao necessário, o que resultou em uma órbita inferior que conduziu à destruição da aeronave. Comentando o fracasso da missão a Marte, um cientista disse: "Esta será uma história sobre cautela que constará na introdução ao sistema métrico nos ensinos fundamental, médio e superior até o fim dos tempos."

Concepção artística do Satélite Climático de Marte.

(b) Aqui temos

$$(-452°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}} = -269°\text{C}$$

(c) O ponto de fusão do mercúrio em kelvin é dado por

$$(-38{,}9°\text{C} + 273{,}15°\text{C}) \times \frac{1\ \text{K}}{1°\text{C}} = 234{,}3\ \text{K}$$

*Exercício* Converta (a) 327,5°C (o ponto de fusão do chumbo) em graus Fahrenheit; (b) 172,9°F (o ponto de ebulição do etanol) em graus Celsius; e (c) 77 K, o ponto de ebulição do nitrogênio líquido, em graus Celsius.

Problemas semelhantes: 1.24, 1.25, 1.26.

### Revisão de conceitos

A densidade do cobre é 8,94 g/cm$^3$ a 20°C e 8,91 g/cm$^3$ a 60°C. Esta diminuição da densidade resulta de quê?

(a) Expansão do metal.
(b) Contração do metal.
(c) Aumento da massa do metal.
(d) Diminuição da massa do metal.

## 1.8 Trabalhando com números

Tendo visto algumas das unidades usadas em química, voltamo-nos agora para as técnicas de tratamento de números associados com as medições: notação científica e algarismos significativos.

### Notação científica

Os químicos lidam muitas vezes com números que são ou muito grandes ou muito pequenos. Por exemplo, em 1 g do elemento hidrogênio há cerca de

$$602\ 200\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$$

átomos de hidrogênio. A massa de um átomo de hidrogênio é apenas

$$0{,}00000000000000000000000166 \text{ g}$$

É complicado manejar estes números e torna-se fácil cometer erros ao usá-los em cálculos aritméticos. Considere a seguinte multiplicação:

$$0{,}0000000056 \times 0{,}00000000048 = 0{,}000000000000000002688$$

Seria fácil omitir ou adicionar um zero depois da vírgula. Assim, ao trabalhar com números muito grandes ou muito pequenos, usamos um sistema chamado *notação científica*. Independentemente do seu tamanho, todos os números podem ser expressos na forma

$$N \times 10^n$$

onde $N$ é qualquer número entre 1 e 10 e $n$, o expoente, é um inteiro positivo ou negativo. Qualquer número expresso desta forma está escrito em notação científica.

Suponhamos que nos deem um número e nos digam para representá-lo em notação científica. O problema básico é encontrar $n$. Contamos o número de casas que a vírgula se desloca para dar o número $N$ (que é entre 1 e 10). Se a vírgula se moveu para a esquerda, então $n$ é um número inteiro positivo; se se moveu para a direita, $n$ é um inteiro negativo. Os exemplos seguintes ilustram o uso da notação científica:

(1) Represente 568,762 em notação científica:

$$568{,}762 = 5{,}68762 \times 10^2$$

Repare que a vírgula se deslocou duas casas para a esquerda e $n = 2$.

(2) Represente 0,00000772 em notação científica:

$$0{,}00000772 = 7{,}72 \times 10^{-6}$$

Aqui a vírgula deslocou-se seis casas para a direita e $n = -6$.

Qualquer número elevado à potência zero é igual a 1.

Lembre-se dos dois pontos seguintes. Primeiro, $n = 0$ é usado para números que não estão expressos em notação científica. Por exemplo, $74{,}6 \times 10^0$ ($n = 0$) é equivalente a 74,6. Segundo, na prática usual omite-se o expoente quando $n = 1$. Assim, a notação científica para 74,6 é $7{,}46 \times 10^1$.

A seguir, vemos como a notação científica é manejada em operações aritméticas.

### Adição e subtração

Para adicionar ou subtrair usando a notação científica, primeiro escrevemos cada quantidade – digamos $N_1$ e $N_2$ – com o mesmo expoente $n$. Depois combinamos $N_1$ e $N_2$; os expoentes mantêm-se os mesmos. Consideremos os exemplos seguintes:

$$(7{,}4 \times 10^3) + (2{,}1 \times 10^3) = 9{,}5 \times 10^3$$

$$(4{,}31 \times 10^4) + (3{,}9 \times 10^3) = (4{,}31 \times 10^4) + (0{,}39 \times 10^4) = 4{,}70 \times 10^4$$

$$(2{,}22 \times 10^{-2}) - (4{,}10 \times 10^{-3}) = (2{,}22 \times 10^{-2}) - (0{,}41 \times 10^{-2}) = 1{,}81 \times 10^{-2}$$

### Multiplicação e divisão

Para multiplicar números expressos em notação científica, multiplicamos $N_1$ e $N_2$ do modo usual, mas *somamos* os expoentes. Para dividir usando a notação científica, dividimos $N_1$ e $N_2$ normalmente e *subtraímos* os expoentes. Os exemplos seguintes mostram como são realizadas estas operações:

$$(8{,}0 \times 10^4) \times (5{,}0 \times 10^2) = (8{,}0 \times 5{,}0)(10^{4+2}) = 40 \times 10^6 = 4{,}0 \times 10^7$$

$$(4{,}0 \times 10^{-5}) \times (7{,}0 \times 10^3) = (4{,}0 \times 7{,}0)(10^{-5+3}) = 28 \times 10^{-2} = 2{,}8 \times 10^{-1}$$

$$\frac{6{,}9 \times 10^7}{3{,}0 \times 10^{-5}} = \frac{6{,}9}{3{,}0} \times 10^{7-(-5)} = 2{,}3 \times 10^{12}$$

$$\frac{8{,}5 \times 10^4}{5{,}0 \times 10^9} = \frac{8{,}5}{5{,}0} \times 10^{4-9} = 1{,}7 \times 10^{-5}$$

## Algarismos significativos

Exceto quando todos os números envolvidos são inteiros (por exemplo, quando se conta o número de alunos em uma aula), muitas vezes é impossível obter o valor exato da quantidade em estudo. Por isso, é importante indicar a margem de erro em uma medição ao mostrar claramente o número de ***algarismos significativos***, isto é, *os dígitos com significado em uma quantidade medida ou calculada*. Quando se usam algarismos significativos, o último dígito é incerto. Por exemplo, podemos medir o volume de uma determinada quantidade de líquido usando uma proveta cuja escala nos dá uma incerteza de 1 mL na medição. Se se verificar que o volume é 6 mL, então o volume está no intervalo entre 5 mL e 7 mL. Representamos o volume do líquido como (6 ± 1) mL. Neste caso, há apenas um algarismo significativo (o dígito 6) que é incerto por mais ou menos 1 mL. Para maior rigor, podemos usar uma proveta com divisões menores, de modo que o volume medido tenha uma incerteza de apenas 0,1 mL. Se agora se verificar que o volume do líquido é 6,0 mL, podemos exprimir a quantidade como (6,0 ± 0,1) mL e o valor real ficaria entre 5,9 mL e 6,1 mL. É possível

Figura 1.12 Balança analítica Mettler Toledo XS.

melhorar ainda mais o instrumento de medida e obter mais algarismos significativos, mas em todos os casos, o último dígito é sempre incerto; a grandeza desta incerteza depende do instrumento de medida usado.

A Figura 1.12 mostra uma balança moderna. Balanças como esta estão disponíveis em muitos laboratórios de química geral; elas medem prontamente a massa de objetos com quatro casas decimais. Portanto, a massa medida terá tipicamente quatro algarismos significativos (por exemplo, 0,8642 g) ou mais (por exemplo, 3,9745 g). Ao atentar ao número de algarismos significativos de uma medição como a massa tem-se a garantia de que os cálculos envolvendo os dados refletirão a precisão da medida.

### Orientações para o uso de algarismos significativos

Em trabalhos de natureza científica temos sempre de ter cuidado em escrever o número correto de algarismos significativos. De modo geral, é fácil determinar o número de algarismos significativos que um número tem ao seguir essas regras:

1. Qualquer dígito diferente de zero é significativo. Assim, 845 cm tem três algarismos significativos; 1,234 kg tem quatro algarismos significativos e assim por diante.
2. Os zeros entre dígitos diferentes de zero são significativos. Assim, 606 m contém três algarismos significativos; 40,501 kg contém cinco algarismos significativos e assim por diante.
3. Os zeros à esquerda do primeiro dígito diferente de zero não são significativos. A sua função é indicar a posição da vírgula decimal. Por exemplo, 0,08 L contém um algarismo significativo; 0,0000349 g contém três algarismos significativos e assim por diante.
4. Se um número é maior do que 1, então todos os zeros à direita da vírgula contam como algarismos significativos. Assim, 2,0 mg tem dois algarismos significativos; 40,062 mL tem cinco algarismos significativos e 3,040 dm tem quatro algarismos significativos. Se um número é inferior a 1, então apenas os zeros que estão no fim do número e os zeros que estão entre dígitos diferentes de zero são significativos. Isso significa que 0,090 kg tem dois algarismos significativos; 0,3005 L tem quatro algarismos significativos; 0,00420 min tem três algarismos significativos e assim por diante.
5. Para números que não contêm vírgulas, os zeros finais (isto é, os zeros que estão depois do último dígito diferente de zero) podem ou não ser significativos. Assim, 400 cm pode ter um algarismo significativo (o dígito 4); dois algarismos significativos (40) ou três algarismos significativos (400). Não podemos saber qual das situações é a correta sem mais informações. Usando a notação científica, contudo, podemos exprimir o número 400 como $4 \times 10^2$ para um algarismo significativo; $4{,}0 \times 10^2$ para dois algarismos significativos, ou $4{,}00 \times 10^2$ para três algarismos significativos.

   O Exemplo 1.4 mostra a determinação de algarismos significativos.

## Exemplo 1.4

Determine o número de algarismos significativos nas seguintes medições: (a) 478 cm, (b) 6,01 g; (c) 0,825 m; (d) 0,043 kg; (e) $1{,}310 \times 10^{22}$ átomos; (f) 7000 mL.

***Resolução*** (a) Três, porque todos os dígitos são diferentes de zero. (b) Três, porque os zeros entre dígitos diferentes de zero são significativos. (c) Três, porque os zeros à esquerda do primeiro dígito diferente de zero não contam como algarismos significativos. (d) Dois, pela mesma razão que em (c). (e) Quatro, porque o número é maior do que um e, portanto, todos os zeros escritos à direita da vírgula contam como al-

garismos significativos. (f) Este é um caso ambíguo. O número de algarismos significativos pode ser quatro ($7{,}000 \times 10^3$), três ($7{,}00 \times 10^3$), dois ($7{,}0 \times 10^3$) ou um ($7 \times 10^3$). Este exemplo ilustra a necessidade de usar a notação científica para indicar o número correto de algarismos significativos.

***Exercício*** Determine o número de algarismos significativos em cada uma das medições seguintes: (a) 24 mL; (b) 3001 g; (c) 0,0320 $m^3$; (d) $6{,}4 \times 10^4$ moléculas; (e) 560 kg.

Problemas semelhantes: 1.33, 1.34.

Um segundo conjunto de regras especifica como manejar os algarismos significativos em cálculos.

1. Na adição e na subtração, o resultado não pode ter mais dígitos à direita da vírgula do que qualquer um dos números originais. Considere três exemplos:

$$\begin{array}{r l} 89{,}332 & \\ +\ 1{,}1 & \longleftarrow \text{um dígito depois da vírgula} \\ \hline 90{,}432 & \longleftarrow \text{arredonda para } 90{,}4 \end{array}$$

$$\begin{array}{r l} 2{,}097 & \\ -\ 0{,}12 & \longleftarrow \text{dois dígitos depois da casa decimal} \\ \hline 1{,}977 & \longleftarrow \text{arredonda para } 1{,}98 \end{array}$$

O processo de arredondamento é como se segue. Para arredondar um número em um certo ponto, simplesmente eliminamos os dígitos seguintes se o primeiro deles for inferior a 5. Assim, 8,724 arredonda para 8,72 se quisermos apenas duas casas decimais. Se o primeiro dígito depois do ponto de arredondamento for igual ou maior do que 5, somamos 1 ao dígito anterior. Assim, 8,727 arredonda para 8,73 e 0,425 arredonda para 0,43.

2. Na multiplicação e na divisão, o número de algarismos significativos no produto final ou no quociente é determinado pelo número original que tem o *menor* número de algarismos significativos. Os exemplos seguintes ilustram esta regra:

$$2{,}8 \times 4{,}5039 = 12{,}61092 \longleftarrow \text{arredonda para } 13$$

$$\frac{6{,}85}{112{,}04} = 0{,}0611388789 \longleftarrow \text{arredonda para } 0{,}0611$$

3. Lembre-se de que se pode considerar que os *números exatos* obtidos de definições ou da contagem de objetos têm um número infinito de algarismos significativos. Por exemplo, a polegada é definida como igual a 2,54 centímetros; ou seja,

$$1 \text{ pol} = 2{,}54 \text{ cm}$$

Assim, o valor "2,54" na equação não deve ser interpretado como um número medido com três algarismos significativos. Em cálculos que envolvam a conversão entre "pol" e "cm," tratamos tanto o "1" e o "2,54" como tendo um número infinito de algarismos significativos. Do mesmo modo, se um objeto tem uma massa de 5,0 g, então a massa de nove desses objetos é

$$5{,}0 \text{ g} \times 9 = 45 \text{ g}$$

A resposta tem dois algarismos significativos porque 5,0 g tem dois algarismos significativos. O número 9 é exato e não determina o número de algarismos significativos.

O Exemplo 1.5 mostra como se usam os algarismos significativos em operações aritméticas.

## Exemplo 1.5

Realize as operações aritméticas seguintes indicando o número correto de algarismos significativos: (a) 11 254,1 g + 0,1983 g; (b) 66,59 L − 3,113 L; (c) 8,16 m × 5,1355; (d) 0,0154 kg ÷ 88,3 mL; (e) $2,64 \times 10^3$ cm + $3,27 \times 10^2$ cm.

***Resolução*** Na adição e na subtração, o número de casas decimais no resultado é determinado pelo número que tem menos algarismos significativos.

Problemas semelhantes: 1.35, 1.36.

(a)
$$\begin{array}{r} 11.254,1\ \text{g} \\ +\quad 0,1983\ \text{g} \\ \hline 11.254,2983\ \text{g} \end{array} \longleftarrow \text{arredonda para 11 254,3 g}$$

(b)
$$\begin{array}{r} 66,59\ \text{L} \\ -\ 3,113\ \text{L} \\ \hline 63,477\ \text{L} \end{array} \longleftarrow \text{arredonda para 63,48 L}$$

(c) $8,16\ \text{m} \times 5,1355 = 41,90568\ \text{m} \longleftarrow$ arredonda para 41,9 m

(d) $\dfrac{0,0154\ \text{kg}}{88,3\ \text{mL}} = 0,000174405436\ \text{kg/mL} \longleftarrow$ arredonda para 0,000174 kg/mL ou $1,74 \times 10^{-4}$ kg/mL

(e) Primeiro convertemos $3,27 \times 10^2$ cm em $0,327 \times 10^3$ cm e depois efetuamos a adição (2,64 cm + 0,327 cm) $\times 10^3$. Seguindo o procedimento apresentado em (a), obtemos o resultado $2,97 \times 10^3$ cm.

***Exercício*** Realize as seguintes operações aritméticas e arredonde os resultados para o número de algarismos significativos adequado: (a) 26,5862 L + 0,17 L. (b) 9,1 g − 4,682 g. (c) $7,1 \times 10^4$ dm $\times 2,2654 \times 10^2$ dm. (d) 6,54 g ÷ 86,5542 mL. (e) ($7,55 \times 10^4$ m) − ($8,62 \times 10^3$ m).

O processo de arredondamento que acabamos de apresentar aplica-se a cálculos que envolvem uma operação. Em uma *cadeia de cálculos*, isto é, cálculos que envolvem mais do que um passo, podemos obter uma resposta diferente dependendo do modo como arredondamos. Considere os seguintes cálculos em dois passos:

Primeiro passo: $A \times B = C$
Segundo passo: $C \times D = E$

Suponhamos que A = 3,66, B = 8,45 e D = 2,11. Dependendo se arredondamos C para três ou quatro algarismos significativos, obtemos um número diferente para E:

| Método 1 | Método 2 |
|---|---|
| 3,66 × 8,45 = 30,9 | 3,66 × 8,45 = 30,93 |
| 30,9 × 2,11 = 65,2 | 30,93 × 2,11 = 65,3 |

Contudo, se tivéssemos feito a conta 3,66 × 8,45 × 2,11 na máquina de calcular sem arredondar a resposta intermediária, teríamos obtido E = 65,3. Embora reter um algarismo a mais do que o número de algarismos significativos em passos intermediários ajude a eliminar erros resultantes de arredondamentos, este procedimento não é necessário na maioria dos cálculos porque a diferença entre as respostas é geralmente bastante pequena. Portanto, na maioria dos exemplos e nos exercícios intermediários e de fim do capítulo em que haja respostas, todas serão arredondadas.

## Acurácia e precisão

Na discussão de medições e de algarismos significativos, é útil distinguir entre *acurácia* e *precisão*. A ***acurácia*** dá-nos uma ideia *da aproximação da medição efetuada e o verdadeiro valor da grandeza medida*. Para um cientista existe uma

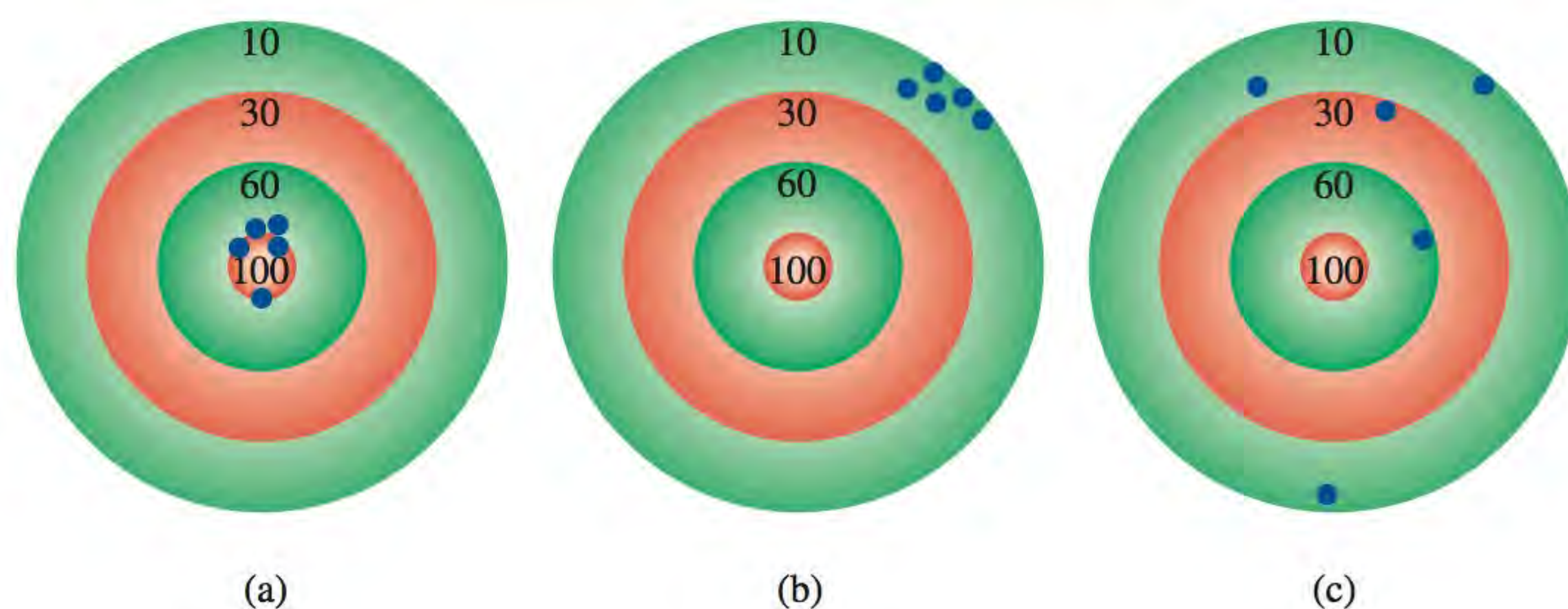



Figura 1.13 A distribuição dos dardos em um alvo mostra a diferença entre precisão e acurácia. (a) Boa acurácia e boa precisão. (b) Pouca acurácia e boa precisão. (c) Pouca acurácia e pouca precisão. Os pontos mostram acurácia a posição dos dardos.

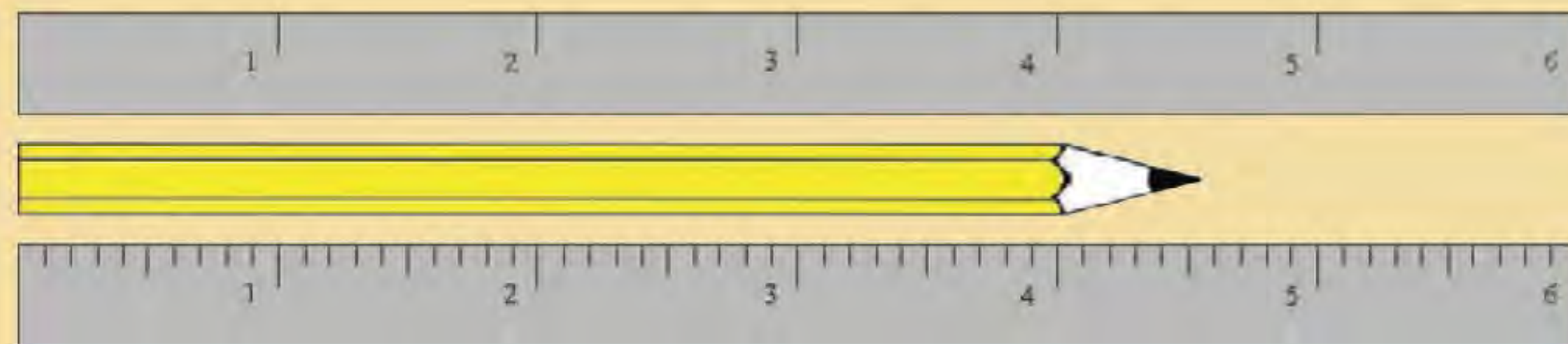
diferença entre acurácia e precisão. A ***precisão*** *refere-se a quão próximas duas ou mais medições da mesma grandeza encontram-se entre si* (Figura 1.13).

A diferença entre acurácia e precisão é sutil, mas importante. Suponha, por exemplo, que três estudantes tenham que determinar a massa de um pedaço de fio de cobre. Os resultados de duas pesagens sucessivas de cada aluno são

| | Aluno A | Aluno B | Aluno C |
|---|---|---|---|
| | 1,964 g | 1,972 g | 2,000g |
| | 1,978 g | 1,968 g | 2,002 g |
| Valor médio | 1,971 g | 1,970 g | 2,001 g |

A massa verdadeira do fio é 2,000 g. Portanto, os resultados do Aluno B são mais precisos do que os do Aluno A (1,972 g e 1,968 g estão menos desviados de 1,970 g do que 1,964 g e 1,978 g de 1,971 g), mas nenhum dos conjuntos é muito *acurado*. Os resultados do Aluno C não são só os mais *precisos,* como também os mais *acurados,* porque o valor médio está mais próximo do valor real. Geralmente as medições muito acuradas são também muito precisas. Por outro lado, as medições muito precisas não são necessariamente garantia de resultados acurados. Por exemplo, uma régua mal calibrada ou uma balança defeituosa podem dar leituras precisas mas que estão erradas.

### Revisão de conceitos

Escreva o comprimento do lápis com o número correto de algarismos significativos de acordo com a régua que utilizar para fazer a medição.

## 1.9 Análise dimensional na resolução de problemas

A realização de medições cuidadosas e o uso adequado dos algarismos significativos, junto com cálculos corretos, dará resultados numéricos acurados. Mas, para terem significado, as respostas devem ser expressas nas unidades desejadas. O procedimento usado para conversão entre unidades na resolução de problemas químicos chama-se *análise dimensional* (também chamado de *método do fator unitário*). Sendo uma técnica simples e que exige pouca memorização, a análise

A análise dimensional talvez também tenha guiado Einstein até sua famosa equação da massa-energia $E = mc^2$.

dimensional baseia-se na relação entre unidades diferentes que exprimem a mesma quantidade. Por exemplo, 1 polegada = 2,54 centímetros (exatamente). Essa equivalência permite-nos escrever o fator de conversão

$$\frac{1 \text{ pol}}{2{,}54 \text{ cm}}$$

Uma vez que o numerador e o denominador expressam a mesma quantidade, esta fração é igual a 1. Da mesma forma, podemos escrevero fator de conversão como

$$\frac{2{,}54 \text{ cm}}{1 \text{ pol}}$$

que também é igual a 1. Fatores de conversão são úteis para a troca de unidades. Assim, se desejamos converter uma medida expressa em polegadas para centímetros, multiplicamos o comprimento pelo fator de conversão apropriado.

$$12{,}00 \ \cancel{\text{pol}} \times \frac{2{,}54 \text{ cm}}{1 \ \cancel{\text{pol}}} = 30{,}48 \text{ cm}$$

Escolhemos o fator de conversão que cancela a unidade polegada e produz a unidade desejada, centímetros. Note que o resultado é expresso em quatro números significativos, pois 2,54 é um número exato.

Consideremos agora a conversão de 57,8 m para centímetros. Este problema pode ser expresso como

$$? \text{ cm} = 57{,}8 \text{ m}$$

Por definição,

$$1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

Como estamos convertendo “m” em “cm”, escolhemos o fator de conversão que tem metros no denominador,

$$\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}$$

e escrevemos a conversão como

$$\begin{aligned} ? \text{ cm} &= 57{,}8 \ \cancel{\text{m}} \times \frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \ \cancel{\text{m}}} \\ &= 5780 \text{ cm} \\ &= 5{,}78 \times 10^{3} \text{ cm} \end{aligned}$$

Repare que se usa a notação científica para indicar que a resposta tem três algarismos significativos. Mais uma vez, o fator de conversão $1 \text{ cm}/1 \times 10^{-2}$ m contém números exatos; portanto, ele não afeta o número de algarismos significativos.

Em geral, para aplicar a análise dimensional usamos a relação

$$\text{quantidade dada} \times \text{fator de conversão} = \text{quantidade desejada}$$

e as unidades simplificam-se da seguinte forma:

Lembre-se que a unidade que queremos aparece no numerador e a unidade que queremos eliminar aparece no denominador.

$$\cancel{\text{unidade dada}} \times \frac{\text{unidade desejada}}{\cancel{\text{unidade dada}}} = \text{unidade desejada}$$

Em análise dimensional, as unidades são transportadas ao longo de toda a sequência de cálculos. Assim, se a equação estiver correta, todas as unidades se cancelarão exceto a desejada. Se não for este o caso, então deve-se ter cometido um erro em algum lugar, o qual pode ser detectado revendo a resolução.

## Atenção quanto à resolução de problemas

Nesta altura você já aprendeu o que é a notação científica, os algarismos significativos e a análise dimensional, que o ajudarão na resolução de problemas numéricos. A química é uma ciência experimental e muitos dos seus problemas são de natureza quantitativa. A chave do sucesso na resolução de problemas é a prática. Assim como um corredor de maratona não consegue se preparar para uma corrida simplesmente lendo livros sobre corridas e um pianista não pode dar um concerto de sucesso limitando-se a memorizar a partitura, você não pode estar seguro da sua compreensão da química sem resolver problemas. Os seguintes passos ajudarão a melhorar a sua capacidade de resolver problemas numéricos.

1. Leia cuidadosamente a pergunta. Compreenda as informações dadas e o que deve ser resolvido. Frequentemente é útil fazer um esquema para ajudá-lo a visualizar a situação.
2. Encontre a equação apropriada que relaciona as informações dadas e a quantidade desconhecida. Por vezes, a resolução de problemas envolverá mais do que um passo e talvez você tenha de procurar quantidades em tabelas que não são fornecidas no problema. A análise dimensional é muitas vezes necessária para fazer conversões.
3. Verifique se a sua resposta tem o sinal, as unidades e os algarismos significativos corretos.
4. Uma parte importante na resolução de problemas é a capacidade de julgar se a resposta é razoável. É relativamente fácil detectar um sinal errado ou unidades incorretas. Mas se um número (digamos 9) é erradamente colocado no denominador em vez do numerador, a resposta seria muito pequena mesmo que o sinal e as unidades da quantidade calculada estivessem corretos.
5. Uma forma de verificar a resposta é fazer uma estimativa em "números redondos". A ideia aqui é arredondar os números nos cálculos de modo a simplificar a aritmética. A resposta obtida não será exata, mas estará próxima da correta.

## Exemplo 1.6

O consumo médio diário de glicose (uma forma de açúcar) de uma pessoa é 0,0833 libras (lb). Qual é a massa em miligramas (mg)? (1 lb = 453,6 g)

***Estratégia*** O problema pode ser formulado da seguinte maneira

$$? \text{ mg} = 0{,}0833 \text{ lb}$$

A relação entre libras e gramas é dada no problema. Esta relação nos permitirá converter libras em gramas. É necessária uma conversão métrica de gramas em miligramas ($1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$). Identifique os fatores de conversão apropriados de modo a simplificar libras e gramas e obter a unidade miligramas na sua resposta.

***Resolução*** A sequência de conversões é

$$\text{libras} \longrightarrow \text{gramas} \longrightarrow \text{miligramas}$$

Usando os seguintes fatores de conversão

$$\frac{453{,}6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \quad \text{e} \quad \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}}$$

(*Continua*)

As pastilhas de glicose são um método à disposição dos diabéticos para aumentar rapidamente o nível de açúcar no sangue.

**No final do livro há fatores de conversão para as medidas do sistema imperial mais utilizadas no Brasil.**

(*Continuação*)

obtemos a resposta em um único passo:

$$? \text{ mg} = 0{,}0833 \text{ lb} \times \frac{453{,}6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}} = 3{,}78 \times 10^{4} \text{ mg}$$

***Verificação*** Como uma estimativa, verificamos que 1 lb é aproximadamente 500 g e que 1 g = 1000 mg. Logo, 1 lb é aproximadamente $5 \times 10^5$ mg. Arredondando 0,0833 lb para 0,1 lb, obtemos $5 \times 10^4$ mg, que está próximo da quantidade anterior.

Problema semelhante: 1.45.

***Exercício*** Um rolo de película de alumínio tem massa de 1,07 kg. Qual é a massa em libras?

Como os Exemplos 1.7 e 1.8 ilustram, os fatores de conversão podem ser elevados ao quadrado ou ao cubo na análise dimensional.

## Exemplo 1.7

Um adulto médio tem 5,2 L de sangue. Qual é o volume de sangue em $m^3$?

***Estratégia*** O problema pode ser esquematizado como

$$? \text{ m}^3 = 5{,}2 \text{ L}$$

Quantos fatores de conversão são necessários para este problema? Lembre-se de que 1 L = 1000 $cm^3$ e que 1 cm = $1 \times 10^{-2}$ m.

***Resolução*** Aqui precisamos de dois fatores de conversão: um para converter litros em $cm^3$ e outro para converter centímetros em metros:

$$\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \quad \text{e} \quad \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}$$

Como o segundo fator de conversão lida com comprimento (cm e m) e queremos volume, ele tem de ser levado ao cubo para dar

Lembre-se de que quando uma unidade é elevada a uma potência, qualquer fator de conversão que esteja sendo utilizado também deve ser elevado a essa potência.

$$\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} = \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}\right)^3$$

Isso significa que 1 $cm^3$ = $1 \times 10^{-6}$ $m^3$. Agora podemos escrever

$$? \text{ m}^3 = 5{,}2 \text{ L} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \times \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}\right)^3 = 5{,}2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

***Verificação*** Dos fatores de conversão usados, podemos ver que 1 L = $1 \times 10^{-3}$ $m^3$. Portanto, 5 L de sangue seria igual a $5 \times 10^{-3}$ $m^3$, valor este que se aproxima da resposta.

Problema semelhante: 1.50 (d).

***Exercício*** O volume de um quarto é $1{,}08 \times 10^8$ $dm^3$. Qual é o volume em $m^3$?

## Exemplo 1.8

O nitrogênio líquido é obtido a partir de ar líquido e utilizado no congelamento de alimentos e na investigação científica a baixas temperaturas. A densidade do líquido no seu ponto de ebulição (−196°C ou 77 K) é 0,808 g/$cm^3$. Converta a densidade para unidades kg/$m^3$.

***Estratégia*** O problema pode ser esquematizado como

$$? \text{ kg/m}^3 = 0{,}808 \text{ g/cm}^3$$

São necessários dois fatores de conversão para este problema: g $\longrightarrow$ kg e cm$^3$ $\longrightarrow$ m$^3$. Lembre-se de que 1 kg = 1000 g e 1 cm = $1 \times 10^{-2}$ m.

***Resolução*** No Exemplo 1.7 vimos que 1 cm$^3$ = $1 \times 10^{-6}$ m$^3$. Os fatores de conversão são

$$\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \quad \text{e} \quad \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$

Finalmente,

$$? \text{ kg/m}^3 = \frac{0{,}808 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 808 \text{ kg/m}^3$$

***Verificação*** Como 1 m$^3$ = $1 \times 10^6$ cm$^3$, esperaríamos que a massa de 1 m$^3$ fosse muito superior à de 1 cm$^3$. Portanto, a resposta é razoável.

***Exercício*** A densidade do metal mais leve, o lítio (Li), é $5{,}34 \times 10^2$ kg/m$^3$. Converta a densidade para g/cm$^3$.

O nitrogênio líquido é utilizado no congelamento de alimentos e na investigação científica a baixas temperaturas.

**Problema semelhante: 1.51.**

## 1.10 Resolução de problemas reais: informações, suposições e simplificações

Em química, como em outras disciplinas científicas, nem sempre é possível resolver com exatidão um problema numérico. Há muitas razões para isso. Por exemplo, o nosso entendimento de uma situação é incompleto ou há dados que não estão disponíveis. Nestes casos devemos aprender a fazer uma suposição inteligente. Esta aproximação é por vezes denominada "estimativa aproximada," que consiste em cálculos simples e rápidos feitos sem muito rigor. Como devemos imaginar, em muitos casos as respostas são apenas estimativas da ordem de magnitude.[1]

Na maioria dos problemas de exemplo que vimos até agora, bem como nas perguntas no fim deste e dos demais capítulos, fornecemos as informações necessárias; contudo, para resolver problemas importantes reais, como os relacionados com a medicina, energia e agricultura, você deve ser capaz de determinar as informações necessárias e o local onde encontrá-las. Muitas das informações de que você poderá precisar serão encontradas nos vários quadros deste livro e são também fornecidas listas no verso da contracapa. Mas frequentemente você terá que recorrer a fontes externas para obter as informações de que precisa. Apesar de a Internet ser um modo rápido de obter informações, assegure-se de que as fontes encontradas sejam confiáveis e bem referenciadas. O National Institute of Standards and Technology (NIST) é uma excelente fonte.

Para determinar as informações necessárias você tem que primeiro formular um plano a fim de resolver o problema. Para além das limitações das teorias utilizadas pela ciência, em geral são feitas suposições na criação e resolução dos problemas com base nessas teorias. Contudo, estas suposições têm um preço, considerando que a precisão da resposta é reduzida pelo aumento das simplificações do problema, como mostramos no Exemplo 1.9.

[1] Uma ordem de magnitude é um fator de 10.

## Exemplo 1.9

As minas dos lápis modernos são compostas, sobretudo, por grafite, uma forma de carbono. Estime a massa de grafite de um lápis N.º 2 novo antes de ter sido apontado.

***Estratégia*** Pressuponha que a mina do lápis tem a forma aproximada de um cilindro. A medição de um lápis novo dá um comprimento de cerca de 18 cm (já subtraído o comprimento da borracha na outra ponta do lápis) e um diâmetro aproximado de 2 mm da mina. O volume de um cilindro $V$ é dado por $V = \pi r^2 l$, em que $r$ é o raio e $l$ é o comprimento. Pressupondo que a mina é constituída por grafite pura, é possível calcular a sua massa a partir do volume utilizando a densidade da grafite dada na Tabela 1.4.

***Resolução*** A conversão do diâmetro da mina para a unidade centímetros dá

$$2 \text{ mm} \times \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} = 0{,}2 \text{ cm}$$

que, junto com o comprimento da mina, dá

$$\begin{aligned} V &= \pi\left(\frac{0{,}2 \text{ cm}}{2}\right)^2 \times 18 \text{ cm} \\ &= 0{,}57 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Rearranjando a Equação (1.1), temos

$$\begin{aligned} m &= d \times V \\ &= 2{,}2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 0{,}57 \text{ cm}^3 \\ &= 1 \text{ g} \end{aligned}$$

***Verificação*** Arredondando os valores utilizados para calcular o volume da mina, obtemos $3 \times (0{,}1 \text{ cm})^2 \times 20 \text{ cm} = 0{,}6 \text{ cm}^3$. Multiplicando esse volume por aproximadamente 2 g/cm$^3$, obtemos 1 g, o que está em consonância com o valor que acabamos de calcular.

***Exercício*** Estime a massa de ar de uma bola de tênis de mesa.

Problemas semelhantes: 1.105, 1.106, 1.114.

Considerando o Exemplo 1.9, mesmo que as dimensões da mina fossem tomadas com maior precisão, a acurácia da resposta final seria limitada pelas suposições feitas na modelação deste problema. Afinal, a mina do lápis é uma mistura de grafite e argila, e as quantidades relativas destes dois materiais determinam a maciez da mina; por isso, a densidade do material será provavelmente diferente de 2,2 g/cm$^3$. Você provavelmente encontraria um valor melhor para a mistura utilizada para fazer os lápis n.º 2, mas, neste caso, esse esforço não vale a pena.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $d = \frac{m}{V}$ | (1.1) | Equação da densidade |
| $?°\text{C} = (°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}}$ | (1.2) | Conversão de °F para °C |
| $?°\text{F} = \frac{9°\text{F}}{5°\text{C}} \times (°\text{C}) + 32°\text{F}$ | (1.3) | Conversão de °C para °F |
| $?\text{ K} = (°\text{C} + 273{,}15°\text{C}) \frac{1 \text{ K}}{1°\text{C}}$ | (1.4) | Conversão de °C para K |

## Resumo de fatos e conceitos

1. O estudo da química envolve três etapas básicas: a observação, a representação e a interpretação. A observação refere-se às medições no mundo macroscópico. A representação envolve o uso da notação simbólica abreviada e de equações para a comunicação. As interpretações baseiam-se em átomos e moléculas, que pertencem ao mundo microscópico.
2. O método científico é uma abordagem sistemática à investigação que começa com a coleta de informações por meio da observação e da medição. No processo, formulam-se e testam-se hipóteses, leis e teorias.
3. Os químicos estudam a matéria e as transformações que ela sofre. As substâncias que constituem a matéria têm propriedades físicas únicas que podem ser observadas sem alterar a identidade, e propriedades químicas únicas que, quando demonstradas, alteram a identidade das substâncias. As misturas, quer homogêneas quer heterogêneas, podem ser separadas em componentes puros por processos físicos.
4. As substâncias químicas mais simples são os elementos. Os compostos formam-se pela combinação química de átomos de elementos diferentes em proporções fixas.
5. Todas as substâncias, em princípio, podem existir em três estados: sólido, líquido e gasoso. A interconversão entre estes estados é realizada ao alterar a temperatura.
6. Em todas as ciências, incluindo a química, usam-se as unidades SI para exprimir quantidades físicas.
7. Os números expressos em notação científica têm a forma $N \times 10^n$, onde $N$ é um número entre 1 e 10, e $n$ é um número inteiro positivo ou negativo. A notação científica ajuda-nos a lidar com quantidades muito grandes e muito pequenas.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### O método científico

*Questões de revisão*

**1.1** Explique o significado de método científico.

**1.2** Qual é a diferença entre dados qualitativos e dados quantitativos?

*Problemas*

**1.3** Classifique as seguintes afirmações como qualitativas ou quantitativas, justificando. (a) O Sol fica aproximadamente a 93 milhões de milhas da Terra. (b) Leonardo da Vinci era melhor pintor do que Michelangelo. (c) O gelo é menos denso do que a água. (d) A manteiga tem melhor sabor do que a margarina. (e) É melhor prevenir do que remediar.

**1.4** Classifique cada uma das afirmações como uma hipótese, uma lei ou uma teoria. (a) A contribuição de Beethoven para a música teria sido muito maior se ele tivesse se casado. (b) Uma folha de outono gravita em direção ao chão porque há uma força atrativa entre a folha e a Terra. (c) Toda a matéria é composta por partículas muito pequenas chamadas de átomos.

### Classificação e propriedades da matéria

*Questões de revisão*

**1.5** Dê um exemplo de cada um dos termos seguintes: (a) matéria, (b) substância, (c) mistura.

**1.6** Dê um exemplo de uma mistura homogênea e outro de uma mistura heterogênea.

**1.7** Recorrendo a exemplos, explique a diferença entre uma propriedade física e uma propriedade química.

**1.8** Em que uma propriedade intensiva difere de uma propriedade extensiva? Quais das seguintes propriedades são extensivas e quais são intensivas? (a) comprimento, (b) volume, (c) temperatura, (d) massa.

**1.9** Dê um exemplo de um elemento e de um composto. Como eles se distinguem um do outro?

**1.10** Qual é o número de elementos conhecidos?

*Problemas*

**1.11** As afirmações seguintes referem-se a propriedades físicas ou químicas? (a) O oxigênio gasoso sustenta a combustão. (b) Os fertilizantes ajudam a aumentar a

produção agrícola. (c) A água ferve abaixo dos 100°C no topo de uma montanha. (d) O chumbo é mais denso do que o alumínio. (e) O urânio é um elemento radioativo.

**1.12** As afirmações seguintes referem-se a transformações físicas ou químicas? (a) O hélio contido em um balão tende a escapar depois de algumas horas. (b) O feixe de uma lanterna atenua-se lentamente até se apagar. (c) O suco de laranja congelado reconstitui-se ao se adicionar água. (d) O crescimento das plantas depende da energia solar em um processo chamado fotossíntese. (e) Uma colher de sal dissolve-se em uma tigela de sopa.

**1.13** Diga os nomes dos elementos representados pelos símbolos químicos Li, F, P, Cu, As, Zn, Cl, Pt, Mg, U, Al, Si, Ne. (Ver a Tabela 1.1. e o verso da capa do livro.)

**1.14** Indique os símbolos químicos dos seguintes elementos: (a) césio, (b) germânio, (c) gálio, (d) estrôncio, (e) urânio, (f) selênio, (g) neônio, (h) cádmio. (Ver a Tabela 1.1 e o verso da capa do livro.)

**1.15** Classifique cada uma das substâncias como elemento ou composto: (a) hidrogênio, (b) água, (c) ouro, (d) açúcar.

**1.16** Classifique cada um dos seguintes itens como um elemento, um composto, uma mistura homogênea ou mistura heterogênea: (a) água de um poço, (b) gás argônio, (c) sacarose, (d) uma garrafa de vinho tinto, (e) uma canja com massa, (f) sangue fluindo em um vaso capilar, (g) ozônio.

## Medições

### *Questões de revisão*

**1.17** Diga os nomes das unidades básicas SI que são importantes em química. Indique as unidades SI que exprimem: (a) comprimento, (b) volume, (c) massa, (d) tempo, (e) energia, (f) temperatura.

**1.18** Escreva os números representados pelos seguintes prefixos: (a) mega-, (b) quilo-, (c) deci-, (d) centi-, (e) mili-, (f) micro-, (g) nano-, (h) pico-.

**1.19** Quais são as unidades que os químicos geralmente usam para a densidade de sólidos e de líquidos? E para a densidade de um gás? Explique as diferenças.

**1.20** Descreva as três escalas de temperatura usadas no laboratório e no dia a dia: a escala Fahrenheit, a escala Celsius e a escala Kelvin.

### *Problemas*

**1.21** O bromo é um líquido vermelho acastanhado. Calcule a sua densidade (em g/mL) se 586 g da substância ocuparem 188 mL.

**1.22** A densidade do metanol, um líquido orgânico utilizado como solvente, é 0,7918 g/mL. Calcule a massa de 89,9 mL desse mesmo líquido.

**1.23** Converta as seguintes temperaturas em graus Celsius ou Fahrenheit: (a) 95°F, a temperatura de um dia quente de verão; (b) 12°F, a temperatura de um dia frio de inverno; (c) 102°F, febre; (d) uma fornalha trabalhando a 1852°F; (e) −273,15°C (teoricamente a temperatura mais baixa que se pode atingir).

**1.24** (a) Normalmente o corpo humano pode suportar uma temperatura de 105°F por um curto período de tempo, sem danos permanentes no cérebro ou em outros órgãos vitais. Qual é o valor desta temperatura em graus Celsius? (b) O etilenoglicol é um composto orgânico usado como anticongelante nos radiadores dos carros e congela a −11,5°C. Calcule seu ponto de congelamento em graus Fahrenheit. (c) A temperatura na superfície do Sol é cerca de 6300°C. Qual é esta temperatura em graus Fahrenheit? (d) A temperatura de ignição do papel é 451°F. Qual é esta temperatura em graus Celsius?

**1.25** Converta as seguintes temperaturas em kelvin: (a) 113°C, a temperatura de fusão do enxofre, (b) 37°C, a temperatura corporal normal, (c) 357°C, a temperatura de ebulição do mercúrio.

**1.26** Converta as temperaturas seguintes em graus Celsius: (a) 77 K, a temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, (b) 4,2 K, a temperatura de ebulição do hélio líquido, (c) 601 K, a temperatura de fusão do chumbo.

## Trabalhando com números

### *Questões de revisão*

**1.27** Qual é a vantagem de usar a notação científica em vez da notação decimal?

**1.28** Defina algarismo significativo. Discuta a importância do uso do número correto de algarismos significativos nas medições e nos cálculos.

### *Problemas*

**1.29** Represente os seguintes números em notação científica: (a) 0,000000027, (b) 356, (c) 47,764, (d) 0,096.

**1.30** Represente os seguintes números como decimais: (a) $1{,}52 \times 10^{-2}$, (b) $7{,}78 \times 10^{-8}$.

**1.31** Represente os resultados dos seguintes cálculos em notação científica:

(a) $145{,}75 + (2{,}3 \times 10^{-1})$
(b) $79{,}500 \div (2{,}5 \times 10^{2})$
(c) $(7{,}0 \times 10^{-3}) - (8{,}0 \times 10^{-4})$
(d) $(1{,}0 \times 10^{4}) \times (9{,}9 \times 10^{6})$

**1.32** Represente os resultados dos seguintes cálculos em notação científica:

(a) $0{,}0095 + (8{,}5 \times 10^{-3})$
(b) $653 \div (5{,}75 \times 10^{-8})$
(c) $850\,000 - (9{,}0 \times 10^{5})$
(d) $(3{,}6 \times 10^{-4}) \times (3{,}6 \times 10^{6})$

**1.33** Qual é o número de algarismos significativos em cada uma das seguintes medições?

(a) 4867 mi
(b) 56 mL
(c) 60 104 toneladas
(d) 2900 g
(e) 40,2 g/cm$^3$
(f) 0,0000003 cm
(g) 0,7 min
(h) $4,6 \times 10^{19}$ átomos

**1.34** Quantos algarismos significativos há em (a) 0,006 L, (b) 0,0605 dm, (c) 60,5 mg, (d) 605,5 cm$^2$, (e) $960 \times 10^{-3}$ g, (f) 6 kg, (g) 60 m.

**1.35** Realize as seguintes operações como se fossem cálculos de resultados experimentais e represente cada resposta nas unidades adequadas e com o número correto de algarismos significativos:
(a) 5,6792 m + 0,6 m + 4,33 m
(b) 3,70 g − 2,9133 g
(c) 4,51 cm × 3,6666 cm
(d) (3 x $10^4$ g + 6,827 g)/(0,043 cm$^3$ – 0,021 cm$^3$)

**1.36** Realize as seguintes operações como se fossem cálculos de resultados experimentais e represente cada resposta nas unidades adequadas e com o número correto de algarismos significativos:
(a) 7,310 km ÷ 5,70 km
(b) ($3,26 \times 10^{-3}$ mg) − ($7,88 \times 10^{-5}$ mg)
(c) ($4,02 \times 10^6$ dm) + ($7,74 \times 10^7$ dm)
(d) (7,8 m − 0,34 m)/(1,15 s + 0.82 s)

**1.37** Foi pedido para que três estudantes (A, B e C) determinassem o volume de uma amostra de etanol. Cada um dos estudantes mediu o volume três vezes com uma proveta graduada. Os resultados em mililitros foram: A (87,1, 88,2, 87,6); B (86,9, 87,1, 87,2); C (87,6, 87,8, 87,9). O volume real é 87,0 mL. Comente a precisão e a acurácia dos resultados de cada um dos estudantes.

**1.38** Três aprendizes de alfaiate (X, Y e Z) têm a tarefa de medir a costura de um par de calças. Cada um faz três medidas. Os resultados, em polegadas, são X (31,5, 31,6, 31,4); Y (32,8, 32,3, 32,7); Z (31,9, 32,2, 32,1). O comprimento real é de 32,0 pol. Comente a precisão e a acurácia das medidas de cada um dos alfaiates.

## Análise dimensional

### *Problemas*

**1.39** Realize as seguintes conversões: (a) 22,6 m para decímetros, (b) 25,4 mg para kg, (c) 556 mL para litros, (d) 10,6 kg/m$^3$ para g/cm$^3$.

**1.40** Faça as seguintes conversões: (a) 242 lb para miligramas, (b) 68,3 cm$^3$ para metros cúbicos, (c) 7,2 m$^3$ para litros, (d) 28,3 $\mu$g para libras.

**1.41** A velocidade média do hélio a 25°C é 1255 m/s. Converta esta velocidade para milhas por hora (mph).

**1.42** Quantos segundos há em um ano solar (365,24 dias)?

**1.43** Quantos minutos a luz do Sol demora para chegar à Terra? (A distância do Sol à Terra é 93 milhões de milhas; a velocidade da luz = $3,00 \times 10^8$ m/s. 1 mi = 1609 m.)

**1.44** Um corredor lento corre uma milha em 8,92 min. Calcule a velocidade em (a) pol/s, (b) m/min, (c) km/h (1 mi = 1609 m; 1 pol (polegada) = 2,54 cm).

**1.45** Uma pessoa com 6,0 pés (ft) de altura pesa 168 lb. Represente a altura desta pessoa em metros e o peso em quilogramas. (1 lb = 453,6 g; 1 m = 3,28 pés).

**1.46** O limite de velocidade em algumas partes da rede de autoestradas alemã foi uma vez definido em 286 quilômetros por hora (km/h). Calcule o limite de velocidade em milhas por hora. (mph) (1 mi = 1609 m).

**1.47** Para que um avião de combate a jato levante voo de um porta-aviões, ele tem de atingir uma velocidade de 62 m/s. Calcule esta velocidade em quilômetros por hora (km/h).

**1.48** A quantidade "normal" de chumbo no sangue de um ser humano é cerca de 0,40 partes por milhão (isto é, 0,40 g de chumbo por um milhão de gramas de sangue). Um valor de 0,80 partes por milhão (ppm) é considerado perigoso. Quantos gramas de chumbo existem em $6,0 \times 10^3$ g de sangue (a quantidade de sangue de um adulto médio) se o conteúdo de chumbo for 0,62 ppm?

**1.49** Faça as seguintes conversões: (a) 1,42 ano-luz para quilômetros (um ano-luz é uma medida astronômica de distância – a distância percorrida pela luz em um ano, ou 365 dias; a velocidade da luz é $3,00 \times 10^8$ m/s), (b) 32,4 jardas para centímetros. (1 jarda = 0,9144 m). (c) 3,0 x $10^{10}$ cm/s para pés/s.

**1.50** Faça as seguintes conversões: (a) 70 kg, o peso médio de um adulto, para libras, (b) 14 bilhões de anos (aproximadamente a idade do universo) para segundos. (Considere 365 dias por ano.) (c) 7 pés e 6 polegadas, a altura do jogador de basquete Yao Ming, para metros, (d) 88,6 m$^3$ para litros.

**1.51** O alumínio é um metal leve (densidade = 2,70 g/cm$^3$) usado na construção de aeronaves, cabos de transmissão de alta voltagem, latas de bebidas e películas. Qual é a sua densidade em kg/m$^3$?

**1.52** A densidade da amônia gasosa, em certas condições, é 0,625 g/L. Calcule a densidade em g/cm$^3$.

## Problemas adicionais

**1.53** Escreva uma afirmação qualitativa e outra quantitativa sobre: (a) água, (b) carbono, (c) ferro, (d) hidrogênio gasoso, (e) sacarose (açúcar de cana), (f) sal de cozinha (cloreto de sódio), (g) mercúrio, (h) ouro, (i) ar.

**1.54** Quais das seguintes afirmações descrevem propriedades físicas e quais descrevem propriedades químicas? (a) O ferro tem tendência a enferrujar. (b) Em regiões

industrializadas, a água da chuva tende a ser ácida. (c) As moléculas de hemoglobina têm cor vermelha. (d) Quando se deixa um copo com água ao sol, a água desaparece gradualmente. (e) O dióxido de carbono do ar é convertido em moléculas mais complexas pelas plantas na fotossíntese.

**1.55** Em 2008, produziram-se nos Estados Unidos cerca de 95,0 bilhões de lb de ácido sulfúrico. Converta esta quantidade para toneladas. (1 lb = 453,6 g).

**1.56** Ao determinar a densidade de uma barra de seção retangular de um metal, um aluno fez as seguintes medições: comprimento = 8,53 cm; largura = 2,4 cm; altura = 1,0 cm; massa = 52,7064 g. Calcule a densidade do metal com o número correto de algarismos significativos.

**1.57** Calcule a massa de: (a) uma esfera de ouro com 10,0 cm de raio [o volume de uma esfera de raio $r$ é $V = (4/3)\pi r^3$; a densidade do ouro é 19,3 $g/cm^3$], (b) um cubo de platina com aresta de 0,040 mm (densidade da platina = 21,4 $g/cm^3$), (c) 50,0 mL de etanol (densidade do etanol = 0,798 g/mL).

**1.58** Uma garrafa de vidro cilíndrica com o comprimento de 21,5 cm está cheia de óleo de cozinha com a densidade de 0,953 g/mL. Se a massa de óleo necessária para encher a garrafa for 1360 g, calcule o diâmetro interno da garrafa.

**1.59** Procedeu-se da seguinte maneira para determinar o volume de um balão volumétrico (de vidro): pesou-se o balão seco e depois cheio de água. Se a massa do balão vazio e cheio de água for 56,12 g e 87,39 g, respectivamente, e a densidade da água for 0,9976 $g/cm^3$, calcule o volume do balão em $cm^3$.

**1.60** A velocidade do som no ar à temperatura ambiente é cerca de 343 m/s. Calcule esta velocidade em quilômetros por hora. (1 mi = 1609 m.)

**1.61** Um pedaço de prata (Ag) metálica com a massa de 194,3 g é colocado em uma proveta contendo 242,0 mL de água. O volume é agora 260,5 mL. Com estes dados, calcule a densidade da prata.

**1.62** A experiência descrita no Problema 1.61 é uma forma rudimentar, mas conveniente, de determinar a densidade de alguns sólidos. Descreva uma experiência semelhante que lhe permitisse determinar a densidade do gelo. Especificamente, quais seriam os requisitos do líquido usado na sua experiência?

**1.63** Uma esfera de chumbo com diâmetro de 48,6 cm tem uma massa de $6{,}852 \times 10^5$ g. Calcule a densidade do chumbo.

**1.64** O lítio é o metal menos denso que se conhece (densidade = 0,53 $g/cm^3$). Qual é o volume ocupado por $1{,}20 \times 10^3$ g de lítio?

**1.65** Os termômetros medicinais normalmente usados permitem ler ±0,1°F, enquanto os utilizados nos consultórios médicos têm uma precisão de ±0,1°C. Em graus Celsius, represente a estimativa de erro de cada um desses termômetros ao medir a temperatura corporal de uma pessoa de 38,9°C.

**1.66** A vanilina (usada para dar sabor ao sorvete de baunilha e a outros alimentos) é uma substância cujo aroma é detectado pelo nariz humano em quantidades ínfimas. O limite de detecção é $2{,}0 \times 10^{-11}$ g por litro de ar. Se o preço de 50 g de vanilina for de \$112, determine o custo da quantidade mínima de vanilina necessária para que o seu aroma seja detectado em um hangar de aviões cujo volume é $5{,}0 \times 10^7$ $pés^3$.

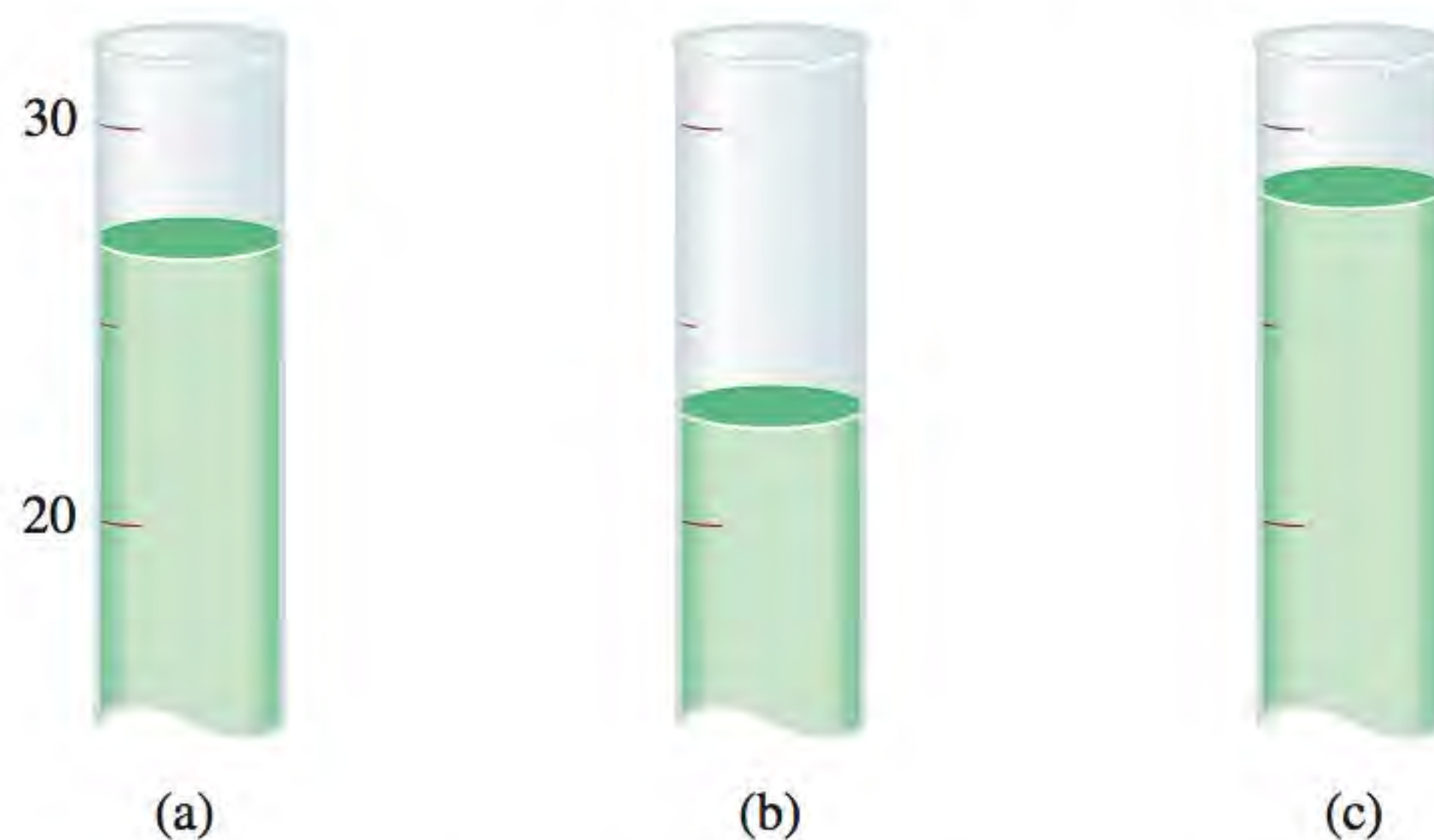
**1.67** A que temperatura a leitura em um termômetro graduado em °C é igual à de um graduado em °F?

**1.68** Suponha que tenha sido inventada uma nova escala de temperatura na qual os pontos de fusão (−117,3°C) e de ebulição (78,3°C) do etanol sejam considerados como 0° S e 100° S, respectivamente, e onde S é o símbolo da nova escala de temperatura. Deduza uma equação que relacione as leituras nesta escala com as leituras na escala Celsius. Qual seria a leitura deste termômetro a 25°C?

**1.69** Um adulto em repouso necessita de 240 mL de oxigênio/min e respira cerca de 12 vezes por minuto. Se o ar inalado contiver 20% de oxigênio por volume e o ar exalado 16%, qual é o volume de ar inspirado de cada vez? (Suponha que o volume de ar inalado seja igual ao volume de ar exalado.)

**1.70** (a) Referindo-se ao Problema 1.69, calcule o volume (em litros) total que um adulto respira em um dia. (b) Em uma cidade com tráfego intenso, o ar contém $2{,}1 \times 10^{-6}$ L de monóxido de carbono (um gás venenoso) por litro. Calcule a quantidade de monóxido de carbono (em litros) inalada por dia por uma pessoa.

**1.71** Três amostras diferentes com 25,0 g de pastilhas são adicionadas a 20,0 mL de água em três provetas diferentes. Os resultados são apresentados aqui. Dadas as densidades dos três metais utilizados, identifique cada amostra de pastilhas: A (2,9 $g/cm^3$), B (8,3 $g/cm^3$) e C (3,3 $g/cm^3$).

30
20
(a) (b) (c)

**1.72** A circunferência de uma bola oficial de basquete da NBA é 29,6 pol. Dado que o raio da Terra é de cerca de 6400 km, quantas bolas de basquete seriam necessárias para dar a volta ao redor do equador com as bolas tocando uma na outra? Arredonde a sua resposta para um número inteiro com três algarismos significativos.

**1.73** Pede-se a uma aluna para determinar se um dado cadinho é de platina pura. Ela pesa-o primeiro em ar e depois pesa-o suspenso em água (densidade = 0,9986 g/mL). As leituras são 860,2 g e 820,2 g, respectivamente. Com base nestas medições e sabendo que a densidade da platina é 21,45 g/$cm^3$, qual deveria ser a sua conclusão? (*Sugestão*: um objeto suspenso em um fluido sofre uma impulsão igual à massa de líquido deslocada pelo objeto. Despreze a impulsão em ar.)

**1.74** A área da superfície e a profundidade média do Oceano Pacífico são de $1,8 \times 10^8$ $km^2$ e $3,9 \times 10^3$ m, respectivamente. Calcule o volume de água deste oceano em litros.

**1.75** Muitas vezes usa-se a unidade "onça de troia" para metais preciosos como o ouro (Au) e a platina (Pt). (1 onça de troia = 31,103 g). (a) Uma moeda de ouro pesa 2,41 onças de troia. Calcule a massa em gramas. (b) Uma onça de troia é mais pesada ou mais leve do que uma onça (oz)? (1 lb = 16 oz; 1 lb = 453,6 g).

**1.76** O ósmio (Os) é o elemento mais denso conhecido (densidade = 22,57 g/$cm^3$). Calcule a massa, em quilogramas, de uma esfera de ósmio com 15 cm de diâmetro (aproximadamente o tamanho de uma toranja). Veja o Problema 1.57 para o volume de uma esfera.

**1.77** A porcentagem de erro é, muitas vezes, expressa como o valor absoluto da diferença entre o valor real e o valor experimental, dividida pelo valor real:

$$\% \text{ de erro} = \frac{|\text{valor real} - \text{valor experimental}|}{|\text{valor real}|} \times 100\%$$

As linhas verticais indicam valores absolutos. Calcule a porcentagem de erro das seguintes medições: (a) a densidade do álcool (etanol) foi determinada como 0,802 g/mL. (Valor real: 0,798 g/mL.) (b) Determinou-se a massa de ouro em um brinco como 0,837 g. (Valor real: 0,864 g.)

**1.78** As abundâncias naturais dos elementos no corpo humano, expressas como porcentagem em massa, são: oxigênio (O), 65%; carbono (C), 18%; hidrogênio (H), 10%; nitrogênio (N), 3%, cálcio (Ca), 1,6%; fósforo (P), 1,2%; todos os outros elementos, 1,2%. Calcule a massa, em gramas, de cada elemento no corpo de uma pessoa com 62 kg.

**1.79** O recorde masculino para a corrida de uma milha em pista descoberta (em 1999) é de 3 min 43,13 s. A esta velocidade, quanto tempo levaria para correr 1500 m? (1 mi = 1609 m).

**1.80** Vênus, o segundo planeta mais próximo do Sol, tem uma temperatura de $7,3 \times 10^2$ K à superfície. Converta esta temperatura para °C e °F.

**1.81** A calcopirita, o principal minério de cobre (Cu), contém 34,63% de Cu em massa. Quantos gramas de Cu podem ser obtidos de $5,11 \times 10^3$ kg do minério?

**1.82** Estima-se que foram extraídos $8,0 \times 10^4$ t de ouro (Au). Admita que o preço do ouro é $948 por onça. Qual é o valor total desta quantidade de ouro? (1 onça = 28,30 g).

**1.83** Um volume de 1,0 mL de água do mar contém cerca de $4,0 \times 10^{-12}$ g de ouro. O volume total de água do mar é $1,5 \times 10^{21}$ L. Calcule a quantidade total de ouro (em gramas) presente na água do mar e o valor desse ouro em dólares (ver Problema 1.82). Com tanto ouro por aí, por que ninguém enriqueceu extraindo ouro do oceano?

**1.84** Medições realizadas mostram que 1,0 g de ferro (Fe) contém $1,1 \times 10^{22}$ átomos de ferro. Quantos átomos de ferro existem em 4,9 g de ferro, que é a quantidade total de ferro no corpo de um adulto médio?

**1.85** A fina camada exterior da Terra, chamada crosta, contém apenas 0,50% da massa total da Terra e, no entanto, é a fonte de quase todos os elementos (a atmosfera tem elementos como oxigênio, nitrogênio e outros gases). O silício (Si) é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre (27,2% em massa). Calcule a massa de silício em quilograma existente na crosta da Terra. (A massa da Terra é $5,9 \times 10^{21}$ t. 1 t = 2000 lb; 1 lb = 453,6 g.)

**1.86** O raio de um átomo de cobre (Cu) é aproximadamente $1,3 \times 10^{-10}$ m. Quantas vezes você terá de dividir um fio de 10 cm de cobre até que ele fique reduzido a átomos separados de cobre? (Suponha que existam as ferramentas adequadas para este procedimento e que os átomos de cobre estejam enfileirados em linha reta, em contato uns com os outros. Arredonde a sua resposta a um número inteiro.)

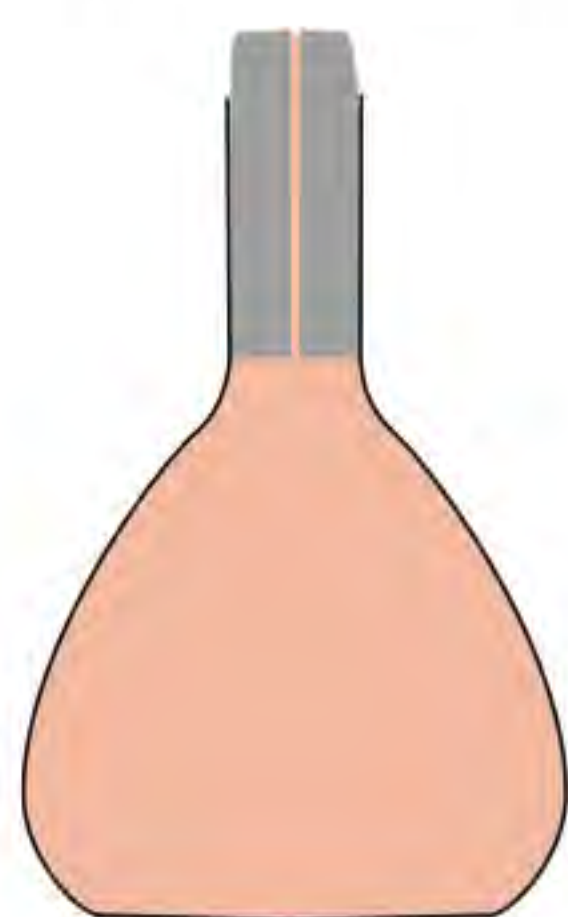
**1.87** Um galão (unidade de volume usada nos Estados Unidos) de gasolina no motor de um automóvel produz em média 9,5 kg de dióxido de carbono, que é um gás-estufa, isto é, que promove o aquecimento da atmosfera terrestre. Calcule a produção anual de dióxido de carbono em quilogramas, se existirem 40 milhões de carros nos Estados Unidos e que cada carro percorra 5000 mi a um consumo de 20 milhas por galão. (1 galão = 3,79 L).

**1.88** Uma folha de alumínio (Al) tem uma área total de 1,000 $pés^2$ (1 pé = 30,48 cm) e uma massa de 3,636 g. Qual é a espessura da folha em milímetros? (Densidade do Al = 2,699 g/$cm^3$).

**1.89** Comente se cada um dos exemplos é uma mistura homogênea ou heterogênea: (a) ar em uma garrafa fechada e (b) ar na cidade de Nova York.

**1.90** O cloro é usado para desinfetar piscinas. A concentração aceita para este efeito é 1 ppm de cloro ou 1 g de cloro por milhão de gramas de água. Calcule o volume de solução de cloro (em mililitros) que a dona de uma piscina deve usar se a solução contiver 6,0% de cloro em massa e houver $2,0 \times 10^4$ galões de água na piscina. (1 galão = 3,79 L; densidade dos líquidos = 1,0 g/mL).

**1.91** Um cilindro de alumínio tem 10,0 cm de comprimento e um raio de 0,25 cm. Se a massa de um único átomo de Al é $4,48 \times 10^{-23}$ g, calcule o número de átomos de Al presentes no cilindro. A densidade do alumínio é 2,70 g/$cm^3$.

**1.92** Um picnômetro é um dispositivo para medir a densidade de líquidos. É um frasco de vidro com uma tampa de vidro fosco que tem um furo capilar que a atravessa. (a) O volume do picnômetro é determinado usando água destilada a 20°C e com a densidade conhecida de 0,99820 g/mL. Primeiro, o enchemos de água até a borda. Com a tampa no lugar, o buraco fino permite que o excesso de líquido escape. O picnômetro é então cuidadosamente seco com papel de filtro. Dado que as massas do picnômetro vazio e cheio de água são 32,0764 g e 43,1195 g, respectivamente, calcule o volume do picnômetro. (b) Se a massa do picnômetro cheio de etanol a 20°C é 40,8051 g, calcule a densidade do etanol. (c) Os picnômetros também podem ser usados para medir a densidade de sólidos. Primeiro, pequenos grânulos de zinco pesando 22,8476 g são colocados no picnômetro, que é depois enchido com água. Se a massa combinada do picnômetro, dos grânulos de zinco e da água for 62,7728 g, qual é a densidade do zinco?

**1.93** Em 1849, um prospector de ouro na Califórnia possuía um saco de pepitas e areia. Dado que as densidades do ouro e da areia são 19,3 g/cm$^3$ e 2,95 g/cm$^3$, respectivamente, e que a densidade da mistura é 4,17 g/cm$^3$, calcule a porcentagem da massa de ouro que existe na mistura.

**1.94** O tempo médio que leva para uma molécula se difundir até uma distância de $x$ cm é dado por

$$t = \frac{x^2}{2D}$$

em que $t$ é o tempo em segundos e $D$ é o coeficiente de difusão. Dado que o coeficiente de difusão da glicose é de 5,7 × 10$^{-7}$ cm$^2$/s, calcule o tempo que levaria para uma molécula de glicose se difundir a 10 $\mu$m, que é aproximadamente o tamanho de uma célula.

**1.95** Um cérebro humano pesa aproximadamente 1 kg e contém cerca de 10$^{11}$ células. Supondo que cada célula esteja completamente cheia de água (densidade = 1 g/mL), calcule o comprimento de um dos lados dessa célula se ela fosse um cubo. Se as células estão espalhadas em uma camada fina com a espessura de uma única célula, qual é a área da sua superfície em metros quadrados?

**1.96** (a) O monóxido de carbono (CO) é um gás venenoso porque se liga fortemente à hemoglobina transportadora de oxigênio no sangue. Uma concentração de 8,00 × 10$^2$ ppm por volume de monóxido de carbono é considerada letal para os seres humanos. Calcule o volume, em litros, ocupado pelo monóxido de carbono em uma sala que mede 17,6 m de comprimento, 8,80 m de largura e 2,64 m de altura com esta concentração. (b) A exposição prolongada ao vapor de mercúrio (Hg) pode causar distúrbios neurológicos e problemas respiratórios. Para o controle seguro da qualidade do ar, a concentração de vapor de mercúrio deve ser inferior a 0,050 mg/m$^3$. Converta este número para g/L. (c) O teste genérico para a diabetes do tipo II é o de que o nível de açúcar no sangue (glicose) deve ser inferior a 120 mg por decilitro (mg/dL). Converta este número para microgramas por mililitro ($\mu$g/mL).

**1.97** Foi pedido ao caixa de um banco para fazer vários conjuntos (de um dólar) de moedas para os clientes. Cada conjunto é composto por três moedas de 25 centavos, uma de 5 centavos e duas de 10 centavos. As massas das moedas são: 25 centavos, 5,645 g; 5 centavos, 4,967 g; 10 centavos, 2,316 g. Qual é o número máximo de conjuntos que podem ser montados a partir de 33,871 kg de moedas de 25 centavos, 10,432 kg de moedas de 5 centavos e 7,990 kg de moedas de 10 centavos? Qual é a massa total (em gramas) dos conjuntos de moedas depois de montados?

**1.98** Encheu-se uma proveta com óleo mineral até a marca de 40 mL. As massas da proveta, antes e depois da adição do óleo mineral, são de 124,966 e 159,446 g, respectivamente. Em outra experiência coloca-se na proveta um rolamento de esferas de metal com a massa de 18,713 g e enche-se novamente com óleo mineral até a marca de 40,00 mL. A massa combinada do rolamento de esferas e do óleo mineral é 50,952 g. Calcule a densidade e o raio do rolamento de esferas. [O volume de uma esfera de raio $r$ é $(4/3)\pi r^3$.]

**1.99** Um químico, no século XIX, preparou uma substância desconhecida. Em geral, você acha que seria mais difícil provar que essa substância é um elemento ou um composto? Explique.

**1,100** O bronze é uma liga de cobre (Cu) e estanho (Sn). Calcule a massa de um cilindro de bronze com 6,44 cm de raio e com o comprimento de 44,37 cm. A composição do bronze é de 79,42% de Cu e 20,58% de Sn; as densidades do Cu e do Sn são 8,94 g/cm$^3$ e 7,31 g/cm$^3$, respectivamente. Que suposição você deve fazer neste cálculo?

**1,101** Foi-lhe dado um líquido. Descreva resumidamente os passos que você tomaria para demonstrar que ele é uma substância pura ou uma mistura homogênea.

**1.102.** Uma química mistura dois líquidos A e B para formar uma mistura homogênea. A densidade do líquido A é 2,0514 g/mL, e a do B, 2,6678 g/mL. Quando a química deixa cair um pequeno objeto na mistura descobre que o objeto fica em suspensão no líquido, ou seja, ele não afunda nem flutua. Se a mistura é composta em volume por 41,37% de A e por 58,63% de B, qual é a densidade do metal? Este procedimento pode ser usa-

do em geral para determinar as densidades de sólidos? Que suposições devem ser feitas na aplicação deste método?

**1.103** O Tums é um remédio popular para a azia. Uma pastilha de Tums contém carbonato de cálcio e mais algumas substâncias inertes. Quando ingerido, ele reage com o suco gástrico (ácido clorídrico) no estômago para formar dióxido de carbono. Quando uma pastilha de 1,328 g reagiu com 40,00 mL de ácido clorídrico (densidade: 1,140 g/mL), foi emitido dióxido de carbono gasoso e a solução resultante pesava 46,699 g. Calcule o número de litros de dióxido de carbono gasoso liberado se sua densidade for 1,81 g/L.

**1.104** Uma garrafa de vidro de 250 mL foi enchida com 242 mL de água a 20°C e depois foi bem fechada. Foi então deixada ao ar livre durante a noite, onde a temperatura média foi de −5°C. Preveja o que aconteceria. A densidade da água a 20°C é 0,998 g/cm$^3$ e a do gelo a −5°C é 0,916 g/cm$^3$.

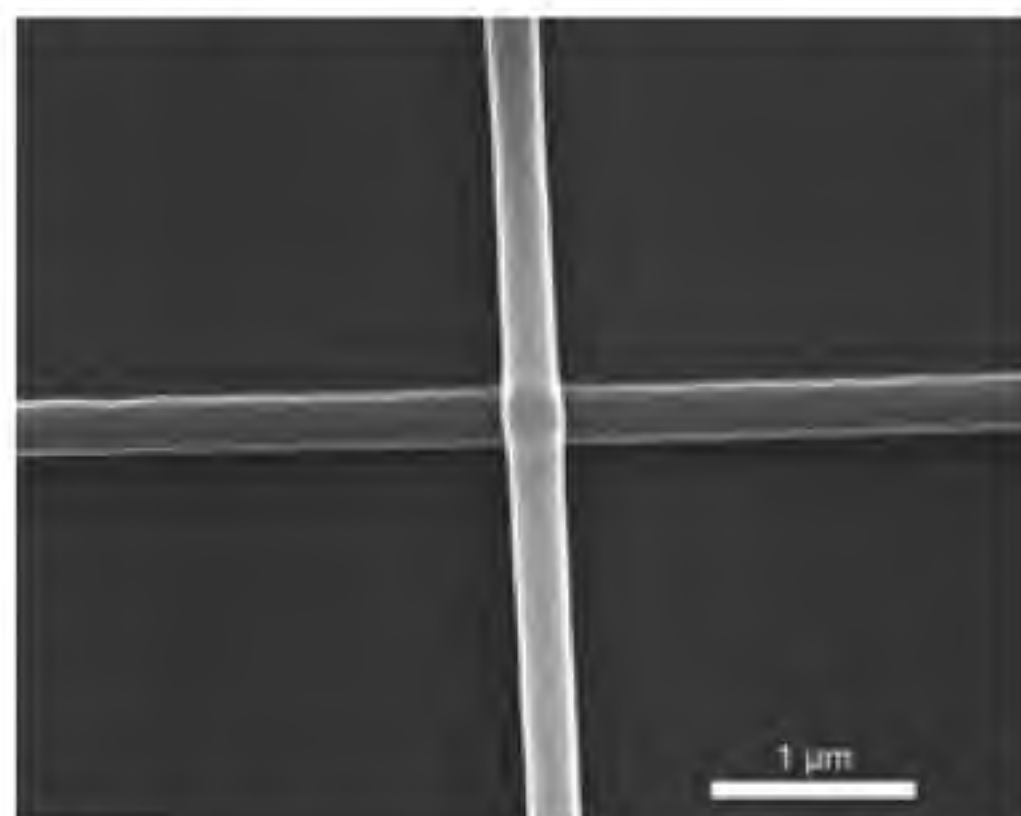
## Interpretação, modelação e estimativa

**1.105** Qual é a massa de um mol de formigas? (*Informação útil:* Um mol é a unidade utilizada para as partículas atômicas e subatômicas e vale aproximadamente $6 \times 10^{23}$. Uma formiga com 1 cm de comprimento pesa cerca de 3 mg.)

**1.106** Quanto tempo (em anos) uma pessoa com 80 anos de idade passa dormindo durante a sua vida?

**1.107** Estime o consumo doméstico diário de água (em litros) por uma família de quatro pessoas nos Estados Unidos.

**1.108** As pistas públicas de boliche têm geralmente bolas com peso entre 8 e 16 lb, e cuja massa é dada em números inteiros. Segundo os regulamentos, as bolas de boliche têm um diâmetro de 8,6 polegadas. Quais destas bolas (se alguma) você acha que flutuariam na água?

**1.109** A fusão de "nanofibras" com diâmetros entre 100 e 300 nm produz superfícies com alvéolos muito pequenos que têm o potencial de permitir reações que envolvem apenas algumas moléculas. Estime o volume em litros do alvéolo formado entre duas dessas fibras com um diâmetro interno de 200 nm. A escala mostra 1 $\mu$m.

**1.110** Estime o consumo anual de gasolina por um veículo de passeio nos Estados Unidos.

**1.111** Estime o total de litros de água contidos nos oceanos.

**1.112** Estime o volume de sangue em litros de um adulto.

**1.113** Qual é a distância em pés que a luz percorre em um nanossegundo?

**1.114** Estime a distância (em milhas) percorrida por um jogador da NBA em um jogo da liga profissional de basquete.

**1.115** Para conservar água, os químicos espalham uma película fina de um material inerte sobre a superfície da água para reduzir a sua velocidade de evaporação nos reservatórios. O pioneiro desta técnica foi Benjamin Franklin há três séculos. Franklin verificou que 0,10 mL de óleo podiam espalhar-se sobre a superfície da água até uma área de 40 m$^2$. Supondo que o óleo forma uma *monocamada*, isto é, uma camada com a espessura de uma molécula, calcule o comprimento de cada molécula de óleo em nanômetros. ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9}$ m.)

## Respostas dos exercícios

1.1 96,5 g. 1.2 341 g. 1.3 (a) 621,5°F, (b) 78,3°C, (c) −196°C. 1.4 (a) Dois, (b) quatro, (c) três, (d) dois, (e) três ou dois. 1.5 (a) 26,76 L, (b) 4,4 g, (c) $1,6 \times 10^7$ dm$^2$, (d) 0,0756 g/mL, (e) $6,69 \times 10^4$ m. 1.6 2,36 lb. 1.7 $1,08 \times 10^5$ m$^3$. 1.8 0,534 g/cm$^3$. 1.9 0,03 g.

MISTÉRIO QUÍMICO

## O desaparecimento dos dinossauros

Os dinossauros dominaram a vida na Terra durante milhões de anos e depois desapareceram repentinamente. Para resolver o mistério, os paleontologistas estudaram fósseis e esqueletos encontrados em rochas em várias camadas da crosta da Terra. As suas descobertas permitiram fazer um mapa com as espécies que existiam na Terra em períodos geológicos específicos. Eles também mostraram que não havia esqueletos de dinossauros em rochas formadas imediatamente após o período Cretáceo, que aconteceu há cerca de 65 milhões de anos. Supõe-se, portanto, que os dinossauros se extinguiram há cerca de 65 milhões de anos.

Entre as várias hipóteses avançadas para explicar o desaparecimento dos dinossauros, duas se destacam: uma ruptura da cadeia alimentar e uma alteração drástica do clima causada por erupções vulcânicas violentas. Contudo, não havia provas convincentes de qualquer dessas hipóteses até 1977. Foi então que um grupo de paleontologistas que trabalhava na Itália obteve alguns dados intrigantes em uma escavação próxima de Gubbio. A análise química de uma camada de argila depositada por cima de sedimentos formados no período Cretáceo (e, portanto, uma camada que registra acontecimentos ocorridos *depois* do período Cretáceo) apresentava um conteúdo surpreendentemente elevado do elemento irídio (Ir). O irídio é muito raro na crosta da Terra, mas é relativamente abundante em asteroides.

Esta investigação levou à hipótese de que a extinção dos dinossauros ocorreu da seguinte maneira. Para justificar a quantidade de irídio encontrada, os cientistas sugeriram que um asteroide grande, com vários quilômetros de diâmetro, teria atingido a Terra por volta do tempo em que os dinossauros desapareceram. O impacto do asteroide na superfície da Terra deve ter sido tão violento que, literalmente, vaporizou uma grande quantidade de rochas, terrenos e outros objetos circundantes. A poeira e os detritos resultantes flutuaram no ar e bloquearam a luz do Sol durante meses, talvez anos. Na ausência de luz solar abundante, as plantas não podiam crescer, e o registro fóssil confirma que muitos tipos de plantas de fato desapareceram nessa época. Consequentemente, muitos animais comedores de plantas morreram e, por sua vez, os animais carnívoros começaram a passar fome. A diminuição de fontes alimentares afetaria obviamente os animais grandes que necessitam de mais alimentos do que os animais pequenos. Por isso, os enormes dinossauros, os maiores dos quais podem ter pesado até 30 toneladas, desapareceram devido à falta de comida.

## Questões químicas

1. Como o estudo da extinção dos dinossauros ilustra o método científico?
2. Sugira duas maneiras que lhe permitiriam testar a hipótese da colisão do asteroide.
3. Na sua opinião, é justificável referir-se à explicação do asteroide como a teoria da extinção dos dinossauros?
4. As provas existentes sugerem que cerca de 20% da massa do asteroide se converteu em poeira e se espalhou uniformemente por toda a Terra depois de se depositar nas camadas superiores da atmosfera. Esta poeira correspondia a cerca de 0,02 g/cm$^2$ da superfície da Terra. Muito provavelmente o asteroide teria uma densidade de cerca de 2 g/cm$^3$. Calcule a massa (em quilogramas e em toneladas) do asteroide e o seu raio em metros, supondo que era uma esfera. (A área da Terra é $5,1 \times 10^{14}$ m$^2$; 1 lb = 453,6 g.) (Fonte: *Consider a Spherical Cow – A Course in Environmental Problem Solving* de J. Harte, University Science Books, Mill Valley, CA 1988. Reprodução autorizada.)

# 2 Átomos, moléculas e íons



Esta imagem mostra Marie e Pierre Curie trabalhando no seu laboratório. O casal estudou e identificou muitos elementos radioativos.

## Neste capítulo

- Começamos com uma perspectiva histórica da pesquisa das unidades fundamentais da matéria. A versão moderna da teoria atômica foi lançada por John Dalton, no século XIX, que postulou que os elementos são compostos por partículas extremamente pequenas, chamadas átomos. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, mas são diferentes dos átomos de todos os outros elementos. (**2.1**)
- Por meio da experimentação, os cientistas descobriram que um átomo é composto de três partículas elementares: prótons, elétrons e nêutrons. O próton tem uma carga positiva, o elétron tem uma carga negativa e o nêutron não tem carga. Os prótons e os nêutrons estão localizados em uma pequena região central do átomo, chamada núcleo, enquanto os elétrons estão espalhados em torno do núcleo e a uma certa distância deste. (**2.2**)
- Vamos aprender os passos a seguir para identificar átomos. O número atômico é o número de prótons do núcleo; os átomos de elementos diferentes têm números atômicos diferentes. Os isótopos são átomos do mesmo elemento que têm um número diferente de nêutrons. O número de massa é a soma do número de prótons e de nêutrons que existem em um átomo. Um átomo é eletricamente neutro porque contém um número igual de prótons e de elétrons. (**2.3**)
- A seguir vamos ver como os elementos podem ser agrupados de acordo com suas propriedades químicas e físicas em um quadro chamado de Tabela Periódica. Esta tabela permite classificar os elementos (como os metais, os metaloides e os não metais) e correlacionar as suas propriedades de forma sistemática. (**2.4**)
- Veremos que os átomos da maioria dos elementos interagem para formar compostos, que são classificados como moléculas ou como compostos iônicos feitos de íons positivos (cátions) e negativos (ânions). (**2.5**)
- Aprenderemos a usar fórmulas químicas (moleculares e empíricas) para representar moléculas e compostos iônicos e modelos para expressar moléculas. (**2.6**)
- Aprenderemos um conjunto de regras que ajudam a nomear os compostos inorgânicos. (**2.7**)
- Por fim, exploraremos brevemente o mundo orgânico, ao qual voltaremos em um capítulo posterior. (**2.8**)

Desde tempos remotos o homem ponderou sobre a natureza da matéria. As ideias modernas sobre a estrutura da matéria começaram a tomar forma no princípio do século XIX com a teoria atômica de Dalton. Hoje sabemos que toda a matéria é constituída por átomos, moléculas e íons. Toda a química está relacionada de uma forma ou de outra com estas espécies.

## 2.1 Teoria atômica

No século V a. C., o filósofo grego Demócrito exprimiu a crença de que toda a matéria consistia em partículas, muito pequenas e indivisíveis, às quais ele chamou de *átomos* (que significa indivisível). Embora a ideia de Demócrito não tenha sido aceita por muitos dos seus contemporâneos (como Platão e Aristóteles), ela prevaleceu. Resultados experimentais de investigações científicas apoiaram o conceito de "atomismo" e gradualmente fizeram surgir as definições modernas de elementos e compostos. Em 1808, o cientista e professor inglês John Dalton[1] formulou uma definição precisa dos blocos indivisíveis constituintes da matéria aos quais chamamos de átomos.

O trabalho de Dalton marcou o início da era moderna da química. As hipóteses acerca da natureza da matéria na qual a teoria atômica de Dalton se baseia podem ser resumidas da seguinte forma:

1. Os elementos são constituídos por partículas extremamente pequenas chamadas de átomos.
2. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, tendo a mesma dimensão, massa e propriedades químicas. Os átomos de um elemento são diferentes dos átomos de todos os outros elementos.
3. Os compostos são constituídos por átomos de mais de um elemento. Em qualquer composto, a razão entre os números de átomos de quaisquer dois elementos presentes é um número inteiro ou uma fração simples.
4. Uma reação química envolve apenas a separação, a combinação ou o rearranjo dos átomos: não resulta na sua criação ou destruição.

A Figura 2.1 é uma representação esquemática das últimas três hipóteses.

O conceito de átomo de Dalton era bem mais detalhado e específico do que o de Demócrito. A segunda hipótese afirma que os átomos de um elemento são diferentes dos átomos de todos os outros elementos. Dalton não tentou descrever a estrutura ou composição dos átomos – ele não fazia ideia de como era na realidade um átomo. Mas percebeu que as diferentes propriedades apresentadas por

Átomos do elemento X    Átomos do elemento Y    Um composto dos elementos X e Y
(a)    (b)

**Figura 2.1** (a) De acordo com a teoria atômica de Dalton, os átomos do mesmo elemento são idênticos, mas os átomos de um elemento são diferentes dos átomos de outros elementos. (b) Um composto formado por átomos dos elementos X e Y. Neste caso, a razão entre o número de átomos do elemento X e dos átomos do elemento Y é 2:1. Repare que uma reação química resulta apenas no rearranjo de átomos, não na sua destruição ou criação.

[1] John Dalton (1766-1844). Químico, matemático e filósofo inglês. Além da teoria atômica, formulou várias leis de gases e deu a primeira descrição detalhada do daltonismo, doença da qual ele era vítima. Dalton era descrito como um experimentador razoável e um ilustrador particularmente fraco. O seu único divertimento era jogar bocha nas tardes de quinta-feira. Talvez tenha sido a visão daquelas bolas de madeira que lhe proporcionou a ideia da teoria atômica.

Monóxido de carbono

$\frac{O}{C} = \frac{1}{1}$

Dióxido de carbono

$\frac{O}{C} = \frac{2}{1}$

**Figura 2.2** Ilustração da lei das proporções múltiplas.

elementos como o hidrogênio e o oxigênio podem ser explicadas ao supor que os átomos de hidrogênio não são os mesmos que os átomos de oxigênio.

A terceira hipótese sugere que, para formar um certo composto, precisamos não só de átomos dos elementos certos, mas também de números específicos destes átomos. Esta ideia é uma extensão de uma lei publicada em 1799 pelo químico francês Joseph Proust[2]. A ***lei das proporções definidas*** de Proust afirma que *amostras diferentes do mesmo composto contêm sempre a mesma proporção das massas dos seus elementos constituintes.* Assim, se analisássemos amostras de dióxido de carbono gasoso obtidas de fontes diferentes, encontraríamos em cada amostra a mesma razão entre as massas de carbono e de oxigênio. É então aceitável que, se a razão entre as massas dos diferentes elementos em um dado composto é fixa, a razão do número de átomos destes elementos também deverá ser constante.

A terceira hipótese de Dalton apoia outra lei importante, a ***lei das proporções múltiplas.*** De acordo com esta lei, *se dois elementos podem se combinar para formar mais de um composto, as massas de um elemento que se combinam com uma dada massa do outro elemento estão na razão de números pequenos e inteiros.* A teoria de Dalton explica a lei das proporções múltiplas de uma forma muito simples: compostos diferentes constituídos pelos mesmos elementos diferem no número de átomos de cada espécie que se combinam. Por exemplo, o carbono forma dois compostos estáveis com o oxigênio, nomeadamente, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono. As técnicas de medição modernas indicam que um átomo de carbono se combina com um átomo de oxigênio no monóxido de carbono e com dois átomos de oxigênio no dióxido de carbono. Assim, a razão entre o oxigênio no monóxido de carbono e o oxigênio no dióxido de carbono é 1:2. Este resultado é consistente com a lei das proporções múltiplas (Figura 2.2).

A quarta hipótese de Dalton é outra forma de exprimir a ***lei da conservação da massa***,[3] que diz que *a matéria não pode ser criada nem destruída.* Como a matéria é constituída por átomos que não são alterados em uma reação química, então a massa também deve se conservar. A brilhante visão de Dalton sobre a natureza da matéria foi o principal estímulo para o progresso rápido da química no século XIX.

### *Revisão de conceitos*

Os átomos do elemento A (azul) e do B (laranja) formam dois compostos mostrados aqui. Estes compostos obedecem à lei das proporções múltiplas?

## 2.2 Estrutura do átomo

Com base na teoria atômica de Dalton, podemos definir um ***átomo*** como *a unidade básica de um elemento que pode entrar em uma combinação química.* Dalton imaginou um átomo que era simultaneamente indivisível e extremamente

[2] Joseph Louis Proust (1754-1826). Químico francês, Proust foi o primeiro a isolar o açúcar das uvas.

[3] De acordo com Albert Einstein, a massa e a energia são aspectos alternativos de uma mesma entidade chamada *massa-energia.* As reações químicas em geral envolvem um ganho ou uma perda de calor e outras formas de energia. Assim, quando se perde energia em uma reação, por exemplo, também se perde massa. Com exceção das reações nucleares (ver Capítulo 23), as variações de massa nas reações químicas são demasiado pequenas para serem detectadas. Portanto, do ponto de vista prático, há conservação de massa.

pequeno. Contudo, diversas investigações que tiveram início na década de 1850 e se estenderam até o século XX demonstraram que os átomos possuem na realidade uma estrutura interna; isto é, são constituídos por partículas ainda menores, chamadas *partículas subatômicas*. Esta investigação levou à descoberta de três destas partículas – os elétrons, os prótons e os nêutrons.

## O elétron

Na década de 1890 muitos cientistas foram "apanhados" pelo estudo da ***radiação***, *a emissão e transmissão de energia através do espaço na forma de ondas*. A informação ganha com esta investigação contribuiu muito para a compreensão da estrutura atômica. Um instrumento usado para investigar este fenômeno é a ampola de raios catódicos, o precursor do tubo de imagem da televisão (Figura 2.3). Trata-se de um tubo de vidro de onde se retirou a maior parte do ar. Quando se ligam as duas placas metálicas à fonte de alta tensão, a placa carregada negativamente, chamada *cátodo*, emite uma radiação invisível. Os raios catódicos são atraídos para a placa com carga positiva, chamada *ânodo,* onde passam através de um orifício e continuam o percurso até a outra extremidade do tubo. Quando os raios atingem a superfície com um revestimento especial, produzem uma fluorescência forte, ou uma luz intensa.

**Animação**
**Ampola de raios catódicos.**

Em algumas experiências foram adicionadas duas placas carregadas eletricamente e um ímã colocado no *exterior* da ampola de raios catódicos (ver Figura 2.3). Na presença do campo magnético e na ausência do campo elétrico, os raios catódicos atingem o ponto A. Quando se aplica apenas o campo elétrico, os raios atingem o ponto C. Quando ambos os campos, elétrico e magnético, estão desligados, ou ligados mas equilibrados de modo que anulam a influência um do outro, a radiação atinge o ponto B. De acordo com a teoria eletromagnética, um corpo carregado em movimento comporta-se como um ímã e pode interagir com os campos elétrico e magnético que atravessa. Dado que os raios catódicos são atraídos pela placa com carga positiva e repelidos pela placa com carga negativa, eles devem ser constituídos por partículas com carga negativa. Conhecemos estas *partículas com carga negativa como **elétrons***. A Figura 2.4 mostra o efeito de um ímã nos raios catódicos.

**Os elétrons normalmente estão associados aos átomos, mas também podem ser estudados individualmente.**

O físico inglês J. J. Thomson[4] usou a ampola de raios catódicos e o seu conhecimento da teoria eletromagnética para determinar a razão entre a carga elétrica e a massa de um elétron. O número que ele encontrou foi $-1,76 \times 10^8$C/g, onde C é o *coulomb,* que é a unidade de carga elétrica. A partir daí, em uma série de experiências realizadas entre 1908 e 1917, R. A Millikan[5] conseguiu medir a carga do

**Animação**
**A gota de óleo de Millikan.**

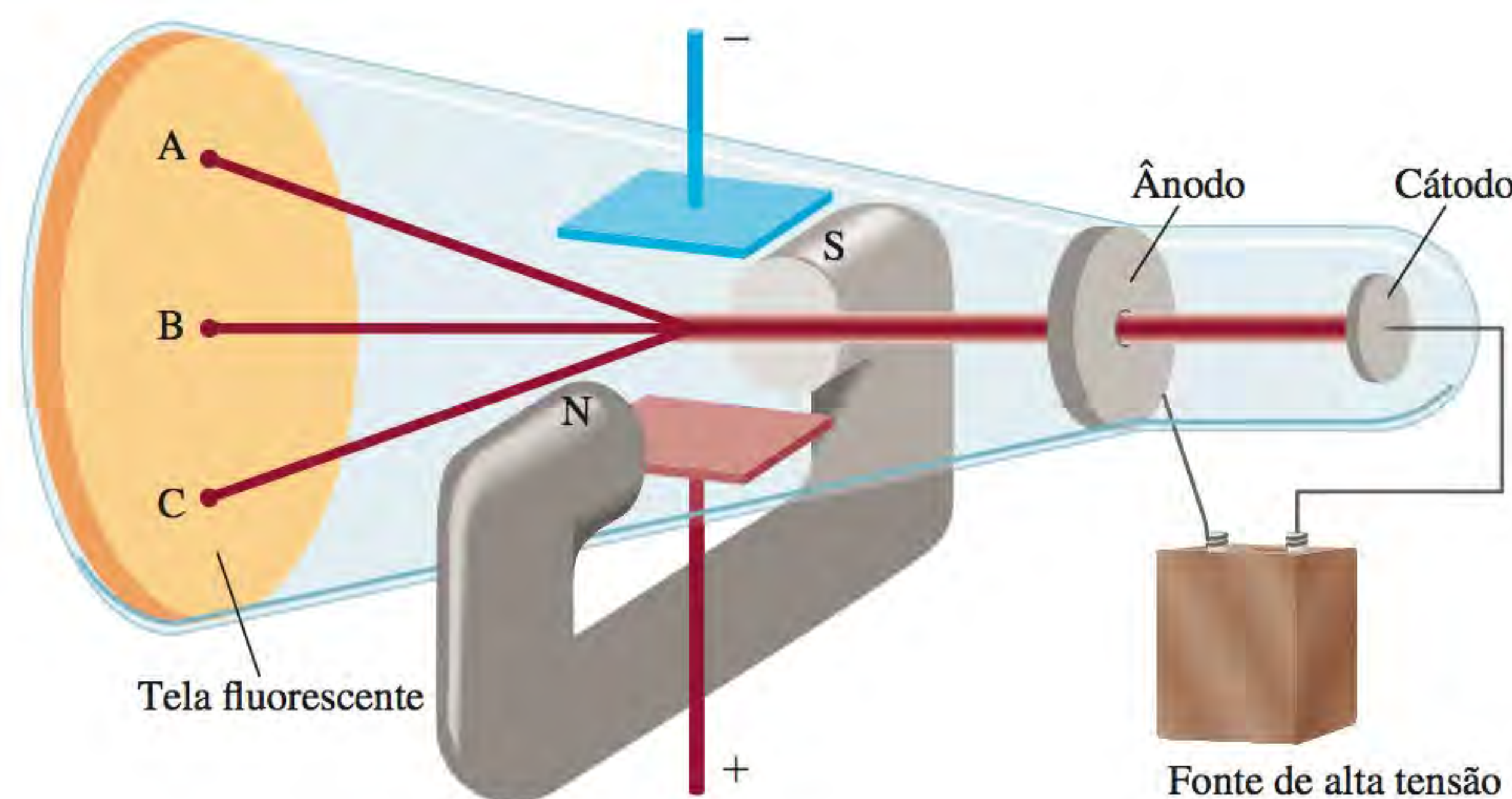



**Figura 2.3** Uma ampola de raios catódicos com um campo elétrico perpendicular à direção dos raios catódicos e um campo magnético exterior. Os símbolos N e S representam os polos norte e sul do ímã. Os raios catódicos atingirão a extremidade da ampola em A na presença do campo magnético, em C na presença de um campo elétrico, e em B quando não houver campos exteriores ou quando os efeitos do campo elétrico e magnético se anularem.

[4] Joseph John Thomson (1856-1940). Físico inglês que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1906 pela descoberta do elétron.

[5] Robert Andrews Millikan (1868-1953). Físico americano que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1933 por ter determinado a carga do elétron.

(a) (b) (c)

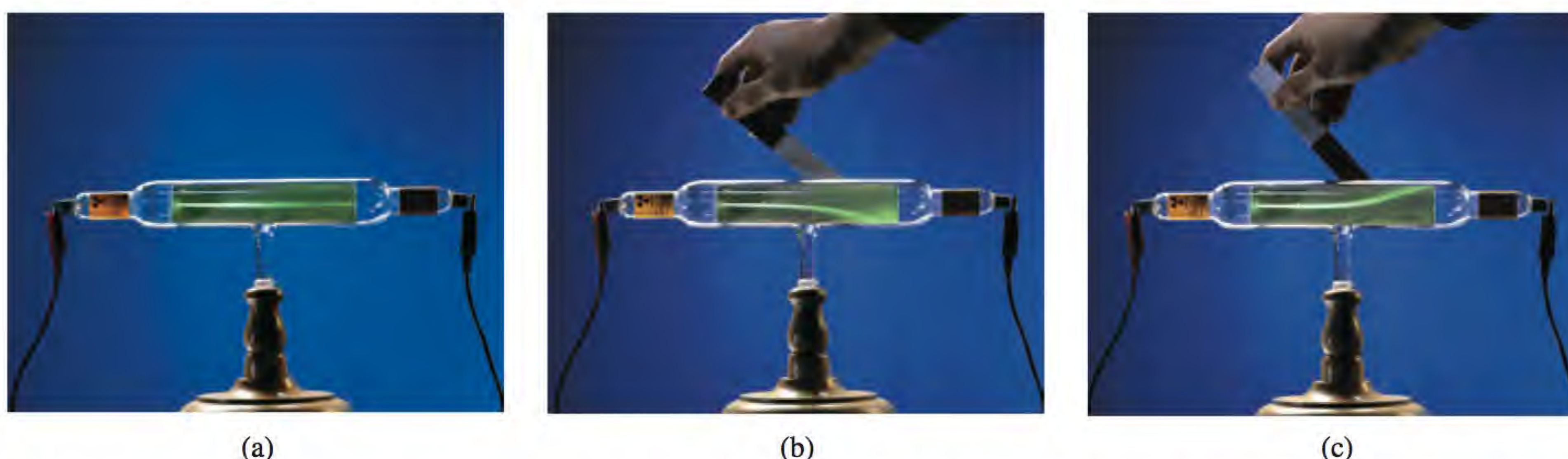



**Figura 2.4** (a) Um raio catódico produzido em uma ampola seguindo do cátodo (esquerda) para o ânodo (direita). O raio em si é invisível, mas a fluorescência do revestimento de sulfeto de zinco sobre o vidro faz com que apareça em verde. (b) O raio catódico é dobrado para baixo quando o ímã se desloca na sua direção (c) Quando a polaridade do ímã é invertida, o raio curva-se na direção oposta.

elétron com grande precisão. O seu trabalho mostrou que a carga de cada elétron era exatamente a mesma. Na sua experiência, Millikan examinou o movimento de minúsculas gotas de óleo que apanhavam cargas estáticas de íons presentes no ar. Ele suspendeu as gotas carregadas no ar aplicando-lhes um campo elétrico e seguiu os seus movimentos utilizando um microscópio (Figura 2.5). Aplicando os seus conhecimentos de eletrostática, Millikan achou que a carga do elétron era $-1{,}6022 \times 10^{-19}$ C. A partir deste resultado, ele calculou a massa do elétron:

$$\begin{aligned}\text{massa de um elétron} &= \frac{\text{carga}}{\text{carga/massa}}\\ &= \frac{-1{,}6022 \times 10^{-19}\ \text{C}}{-1{,}76 \times 10^{8}\ \text{C/g}}\\ &= 9{,}10 \times 10^{-28}\ \text{g}\end{aligned}$$

Esta massa é extremamente pequena.

## Radioatividade

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Röntgen[6] reparou que os raios catódicos faziam o vidro e os metais emitirem uma radiação incomum. Esta radiação altamente energética penetrava a matéria, escurecia placas fotográficas cobertas e provo-

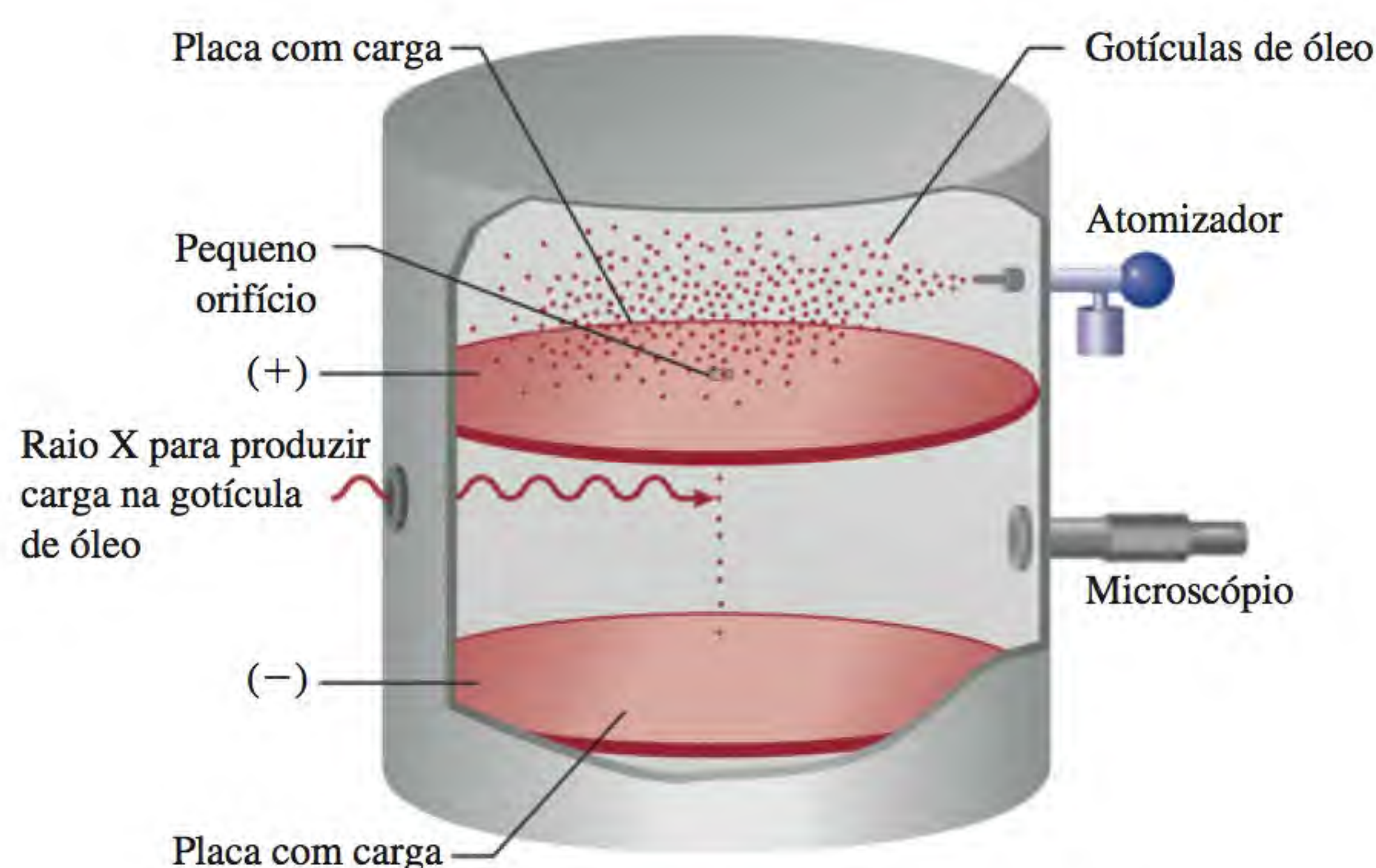



**Figura 2.5** Diagrama esquemático da experiência da gota de óleo de Millikan.

[6] Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923). Físico alemão que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1901 pela descoberta dos raios X.

α
γ
β
−
+
Bloco de chumbo
Substância radioativa

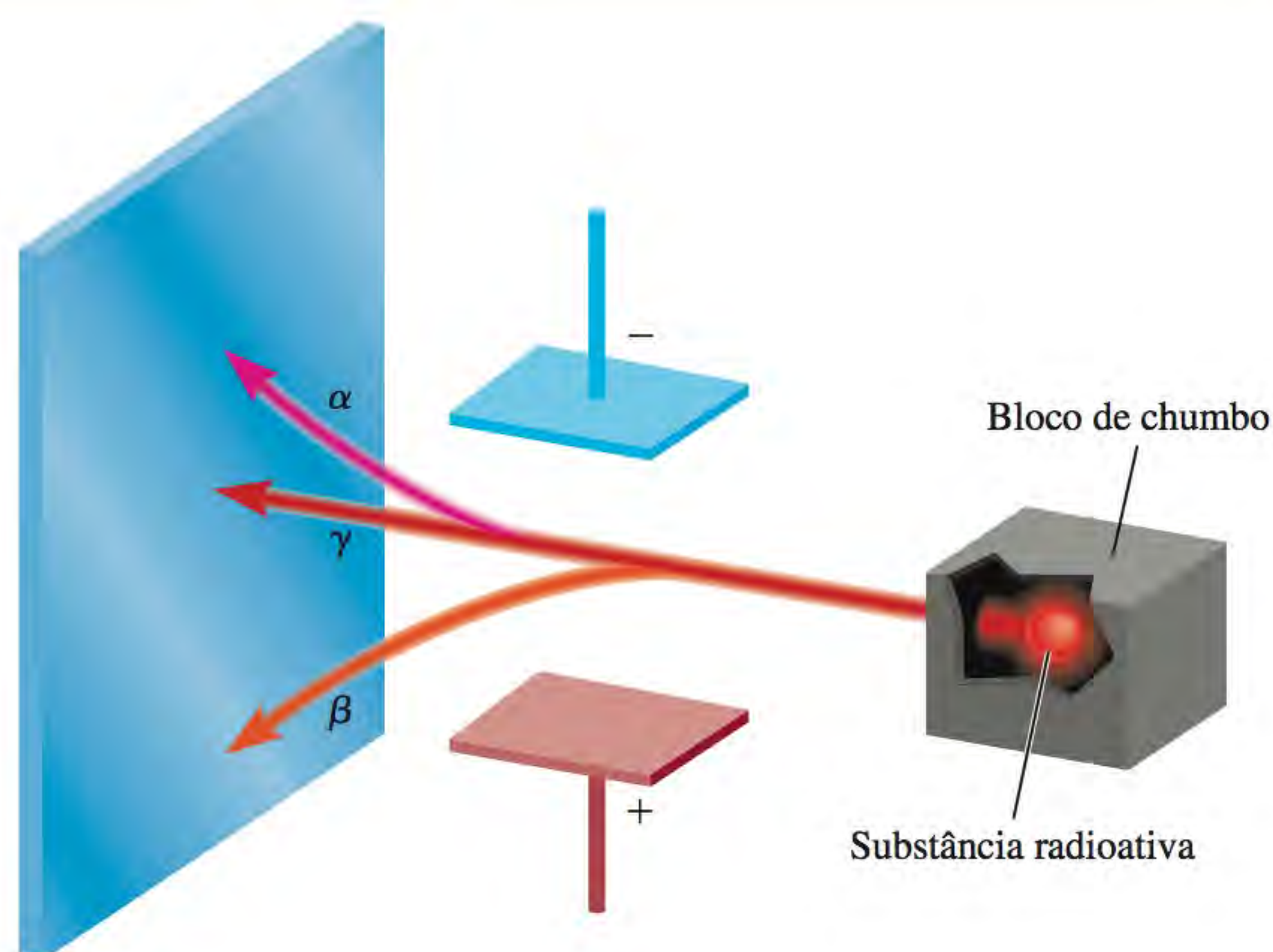



**Figura 2.6** Os três tipos de raios emitidos por elementos radioativos. Os raios $\beta$ consistem em partículas com carga negativa (elétrons) e são, portanto, atraídos pela placa carregada positivamente. O oposto é válido para os raios $\alpha$ – eles têm carga positiva e são puxados para a placa com carga negativa. Como os raios $\gamma$ não têm carga, o seu percurso não é afetado por um campo elétrico exterior.

cava fluorescência em várias substâncias. Como estes raios não eram defletidos por um ímã, não podiam conter partículas com carga, à semelhança dos raios catódicos. Röntgen chamou-lhes raios X porque a sua natureza era desconhecida.

Pouco depois da descoberta de Röntgen, Antoine Becquerel,[7] professor de física em Paris, começou a estudar as propriedades de fluorescência das substâncias. Por mero acidente, ele verificou que a exposição de placas fotográficas envolvidas em um revestimento espesso a certos compostos de urânio provocava o seu escurecimento mesmo sem a estimulação dos raios catódicos. Tal como os raios X, os raios do composto de urânio eram muito energéticos e não eram defletidos por um ímã, mas distinguiam-se dos raios X porque apareciam espontaneamente. Um dos estudantes de Becquerel, Marie Curie[8], sugeriu o nome ***radioatividade*** para descrever esta *emissão espontânea de partículas e/ou radiação.* Desde então, qualquer elemento que emita radiação espontaneamente é chamado de *radioativo.*

Na desintegração ou quebra de substâncias radioativas, como o urânio, são produzidos três tipos de radiação, dois dos quais são defletidos por placas metálicas com cargas opostas (Figura 2.6). A ***radiação alfa*** ($\alpha$) consiste em *partículas com carga positiva*, chamadas ***partículas*** $\boldsymbol{\alpha}$, e são defletidas pela placa com carga positiva. A ***radiação beta*** ($\beta$), ou ***partículas*** $\boldsymbol{\beta}$, são *elétrons* e são defletidos pela placa com carga negativa. O terceiro tipo de emissão radioativa consiste em raios de elevada energia chamada ***raios gama*** ($\gamma$). Tal como os raios X, os raios $\gamma$ não têm carga e não são afetados por um campo externo.

**Animação**
**Raios alfa, beta e gama**

## O próton e o núcleo

No início do século XX, duas características dos átomos se tornaram claras: eles continham elétrons e eram eletricamente neutros. Para manter a neutralidade elétrica, um átomo deve conter um número igual de cargas positivas e negativas. Por isso, Thomson propôs que um átomo podia ser imaginado como uma esfera uniforme de matéria, com carga positiva, na qual os elétrons estão embebidos

A carga positiva está distribuída sobre toda a esfera

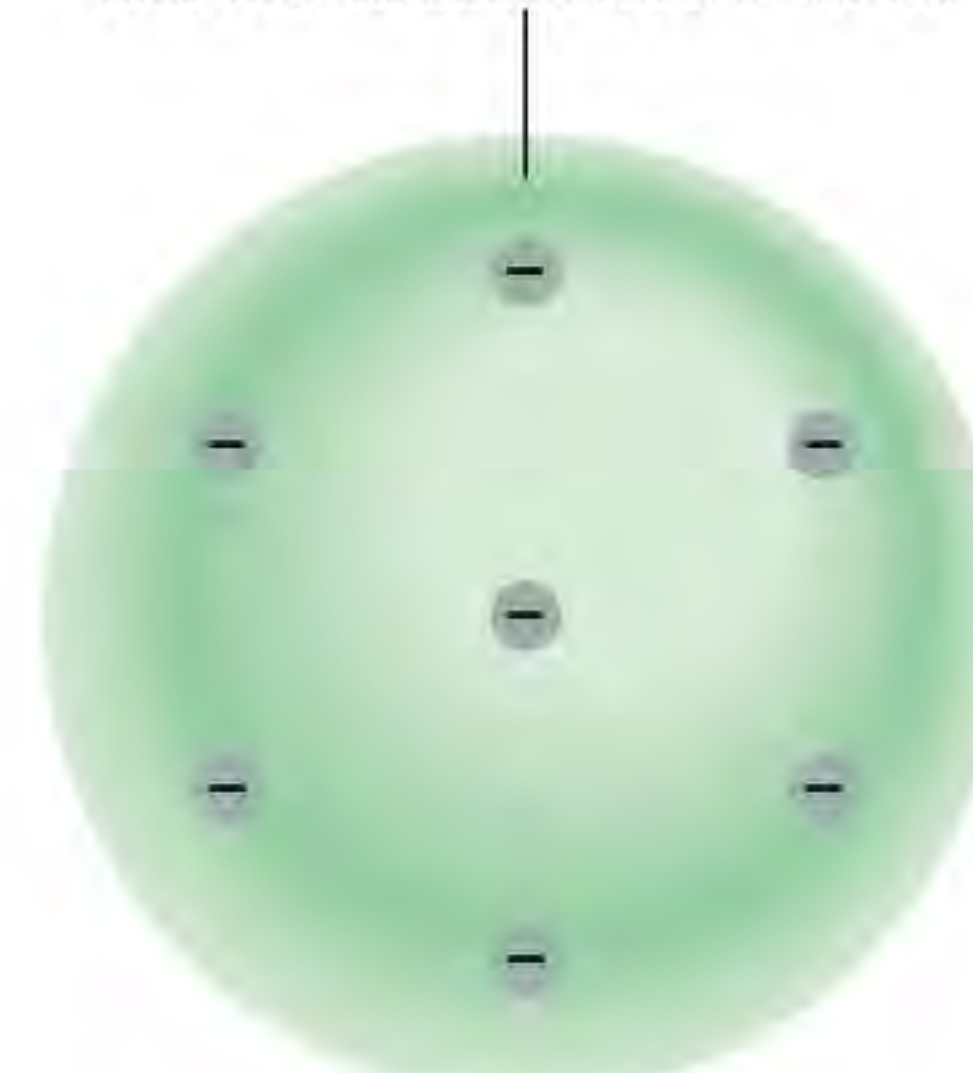
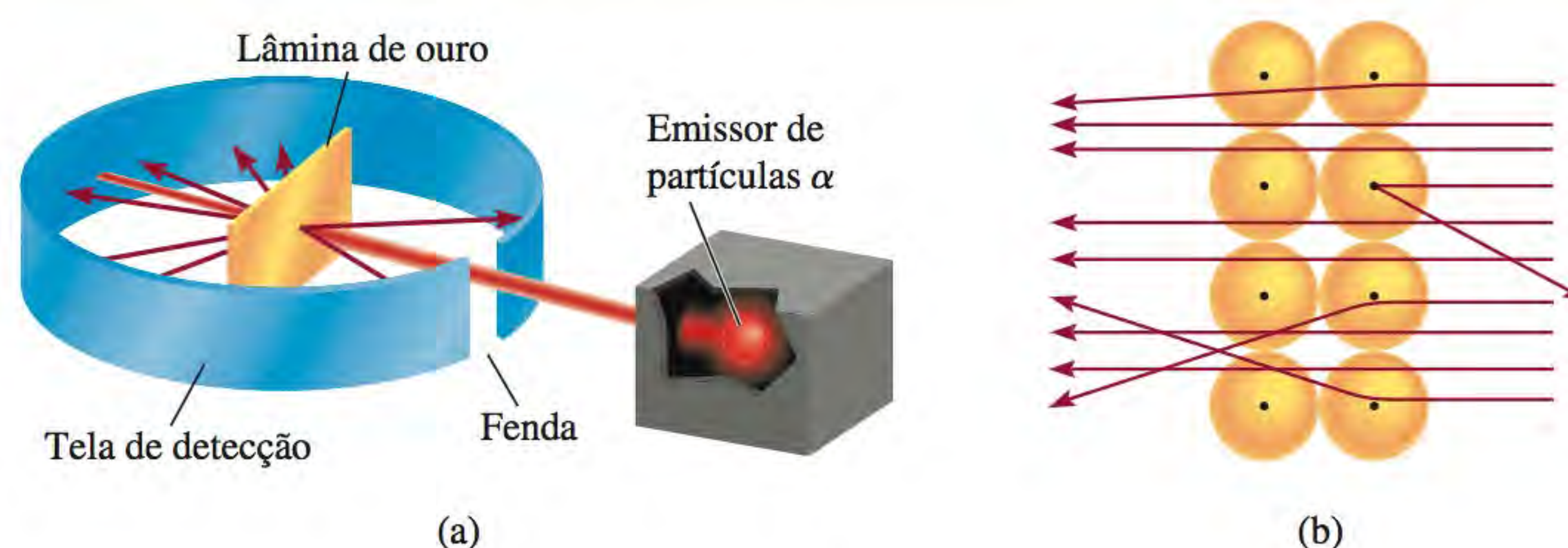



**Figura 2.7** O modelo de átomo de Thomson, por vezes descrito como o modelo do "pudim de passas", uma sobremesa tradicional inglesa. Os elétrons estão embebidos em uma esfera uniforme com carga positiva.

[7] Antoine Henri Becquerel (1852-1908). Físico francês que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1903 pela descoberta da radioatividade do urânio.

[8] Marie (Marya Sklodowska) Curie (1867-1934). Química e física de origem polonesa. Em 1903, ela e o seu marido, o francês Pierre Curie, receberam o Prêmio Nobel de Física pelo seu trabalho na radioatividade. Em 1911, ela voltou a receber o Prêmio Nobel, desta vez de Química, pelo seu trabalho sobre os elementos radioativos rádio e polônio. É uma das três pessoas que receberam dois prêmios Nobel em ciência. Apesar da sua grande contribuição para a ciência, a sua nomeação para a Academia de Ciências Francesa, em 1911, foi rejeitada por um voto por ela ser mulher! A sua filha Irene e o genro Fréderic Joliot-Curie compartilharam o Prêmio Nobel de Química em 1935.

**Figura 2.8** (a) Esquema da experiência de Rutherford para medir a dispersão das partículas $\alpha$ por uma lâmina de ouro. A maioria das partículas $\alpha$ atravessa a lâmina de ouro praticamente sem ser defletida. Algumas são defletidas em grandes ângulos. Ocasionalmente, uma partícula $\alpha$ é desviada em sentido contrário. (b) Uma visão ampliada das partículas $\alpha$ atravessando e sendo defletidas pelos núcleos.



Animação
Difração de partículas $\alpha$.

Animação
Experiência de Rutherford

como passas em um bolo (Figura 2.7). Este modelo chamado de "pudim de passas" foi a teoria aceita durante muitos anos.

Em 1910, o físico neozelandês Ernest Rutherford,[9] que tinha estudado com Thomson na Universidade de Cambridge, decidiu usar partículas $\alpha$ para estudar a estrutura dos átomos. Junto com o seu colega Hans Geiger[10] e um estudante chamado Ernest Marsden,[11] Rutherford realizou uma série de experiências usando lâminas muito finas de ouro e de outros metais como alvos para as partículas $\alpha$ de uma fonte radioativa (Figura 2.8). Eles observaram que a maioria das partículas penetrava a lâmina sem desvio ou com apenas uma ligeira deflexão. Mas de vez em quando uma partícula $\alpha$ era difratada (ou defletida) em um ângulo grande. Em alguns casos, a partícula $\alpha$ era ricocheteada na direção de onde tinha vindo! Este foi um achado surpreendente, pois, no modelo de Thomson, a carga positiva do átomo era tão difusa que as partículas $\alpha$ positivas deveriam ter atravessado a lâmina com desvios muito pequenos. Citamos a reação inicial de Rutherford quando informado desta descoberta: "Era tão inacreditável como se tivéssemos disparado uma bala de 15 polegadas (cerca de 38 cm) contra uma folha de papel de seda e ela voltasse para trás e nos atingisse."

Mais tarde, Rutherford conseguiu explicar os resultados da experiência de difração de partículas $\alpha$ em termos de um novo modelo para o átomo. De acordo com Rutherford, a maior parte do átomo deve ser espaço vazio. Isso explica a razão pela qual a maioria das partículas $\alpha$ atravessa a lâmina de ouro praticamente sem desvio. Rutherford propôs que as cargas positivas do átomo se encontravam todas concentradas no ***núcleo,*** que é um *cerne denso no interior do átomo*. Sempre que uma partícula $\alpha$ se aproximava de um núcleo na experiência de difração, ela sofria uma grande força de repulsão e, portanto, era muito defletida. Além disso, uma partícula $\alpha$ cujo percurso se dirigisse diretamente para o núcleo seria completamente repelida e a sua direção seria invertida.

*As partículas com carga positiva no núcleo* chamam-se ***prótons.*** Em experiências separadas, verificou-se que cada próton transporta a mesma *quantidade* de carga que um elétron e tem uma massa de $1{,}67262 \times 10^{-24}$ g – cerca de 1840 vezes a massa do elétron, que tem carga contrária.

Nesta fase da investigação, os cientistas entendiam o átomo da seguinte maneira: a massa do núcleo constitui a maior parte da massa de todo o átomo, mas o núcleo ocupa apenas cerca de $1/10^{13}$ do volume do átomo. Representamos

---

[9] Ernest Rutherford (1872-1937). Físico neozelandês. Rutherford fez a maior parte do seu trabalho na Inglaterra (nas Universidades de Manchester e Cambridge). Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1908 pela sua investigação sobre o núcleo atômico. O comentário que ele fazia aos seus estudantes, muitas vezes citado, é: "toda a ciência ou é física ou é coleção de selos".

[10] Johannes Hans Wilhelm Geiger (1852-1943). Físico alemão. O trabalho de Geiger incidiu essencialmente sobre o núcleo atômico e a radioatividade. Ele inventou um instrumento para medir a radiação, hoje vulgarmente conhecido como contador Geiger.

[11] Ernest Marsden (1889-1920). Físico inglês. É gratificante saber que, por vezes, um estudante pode contribuir para ganhar um Prêmio Nobel. Marsden continuou a contribuir significativamente para o desenvolvimento da ciência na Nova Zelândia.

as dimensões atômicas (e moleculares) em termos da unidade SI chamada *picômetro* (*pm*), onde

Uma unidade não SI comum para dimensões atômicas é o angstrom (Å; 1 Å = 100 pm).

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Um raio atômico típico é de aproximadamente 100 pm, enquanto o raio de um núcleo atômico é apenas cerca de $5 \times 10^{-3}$ pm. Podemos ter uma ideia das dimensões relativas de um átomo e do seu núcleo imaginando que se um átomo fosse do tamanho de um estádio esportivo, o volume do seu núcleo seria comparável ao de uma bolinha de gude. Apesar de os prótons estarem confinados ao núcleo do átomo, os elétrons aparecem espalhados à volta do núcleo e a alguma distância deste.

O conceito de raio atômico é útil experimentalmente, mas não devemos inferir que os átomos têm limites ou superfícies bem definidas. Aprenderemos mais tarde que a região externa dos átomos é um tanto "nebulosa".

Se o tamanho de um átomo fosse expandido para o de um estádio esportivo, o tamanho do núcleo seria equivalente ao de uma bola de gude.

## O nêutron

O modelo de estrutura atômica de Rutherford deixou um grande problema por resolver. Sabia-se que o átomo de hidrogênio, o átomo mais simples, contém apenas um próton e o átomo de hélio contém dois prótons. Portanto, a razão entre a massa do átomo de hélio e a massa do átomo de hidrogênio deveria ser 2:1. (Como os elétrons são muito mais leves do que os prótons, a sua contribuição para a massa atômica pode ser desprezada.) Na realidade, contudo, a razão é 4:1. Rutherford e outros postularam que devia existir outro tipo de partícula subatômica no núcleo atômico; a prova foi fornecida por outro físico inglês, James Chadwick,[12] em 1932. Quando Chadwick bombardeou uma folha fina de berílio com partículas $\alpha$, o metal emitiu uma radiação de energia muito elevada, semelhante aos raios $\gamma$. Experiências posteriores mostraram que a radiação era constituída por um terceiro tipo de partículas subatômicas, às quais Chadwick denominou de ***nêutrons***, porque elas mostraram ser *partículas eletricamente neutras com uma massa ligeiramente superior à massa dos prótons*. O mistério da razão das massas podia agora ser explicado. No núcleo de hélio há dois prótons e dois nêutrons, mas no núcleo de hidrogênio há apenas um próton e nenhum nêutron, daí a razão 4:1.

A Figura 2.9 mostra a localização das partículas elementares (prótons, nêutrons e elétrons) em um átomo. Existem outras partículas subatômicas, mas o próton, o elétron e o nêutron são os três componentes fundamentais do átomo



**Figura 2.9** Os prótons e os nêutrons de um átomo estão contidos em um núcleo extremamente pequeno. Os elétrons são apresentados como nuvens em torno do núcleo.

[12] James Chadwick (1891-1972). Físico inglês que, em 1935, recebeu o Prêmio Nobel de Física por provar a existência dos nêutrons.

**Tabela 2.1** Massa e carga das partículas subatômicas

| | | Carga | |
|---|---|---|---|
| **Partícula** | **Massa (g)** | **Coulomb** | **Unidades de carga** |
| Elétron* | $9{,}10938 \times 10^{-28}$ | $-1{,}6022 \times 10^{-19}$ | $-1$ |
| Próton | $1{,}67262 \times 10^{-24}$ | $+1{,}6022 \times 10^{-19}$ | $+1$ |
| Nêutron | $1{,}67493 \times 10^{-24}$ | 0 | 0 |

* Medições mais refinadas forneceram um valor mais rigoroso da massa do elétron do que o modelo de Millikan.

e que são importantes na química. A Tabela 2.1 mostra as massas e as cargas destas três partículas elementares.

## 2.3 Número atômico, número de massa e isótopos

Todos os átomos podem ser identificados pelo número de prótons e de nêutrons que contêm. O ***número atômico (Z)*** *é o número de prótons no núcleo de cada átomo de um elemento.* Em um átomo neutro o número de prótons é igual ao número de elétrons e, por isso, o número atômico também indica o número de elétrons presentes no átomo. A identidade química de um átomo pode ser determinada apenas pelo seu número atômico. Por exemplo, o número atômico do flúor é 9. Isto significa que cada átomo de flúor contém 9 prótons e 9 elétrons. Visto de outra maneira, qualquer átomo no Universo que contenha 9 prótons é corretamente chamado " flúor ".

Os prótons e os nêutrons são coletivamente chamados de núcleons.

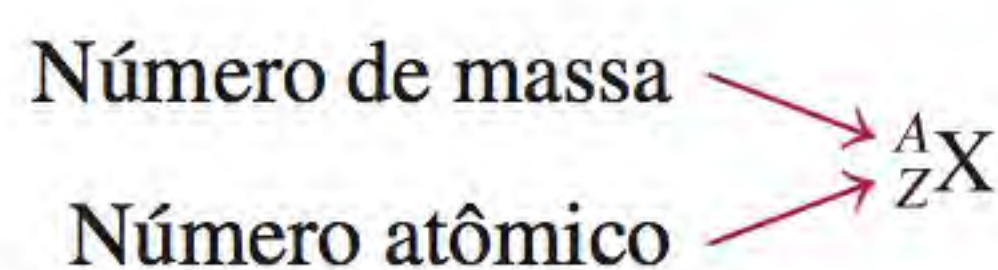
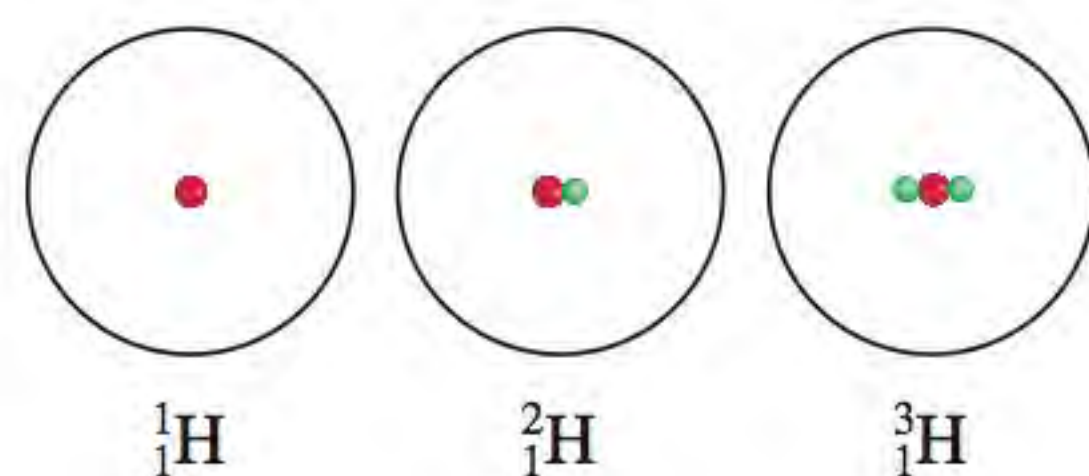
O ***número de massa (A)*** *é o número total de prótons e de nêutrons presentes no núcleo de um átomo de um elemento.* Com exceção da forma mais comum de hidrogênio, que tem um próton e nenhum nêutron, todos os núcleos atômicos contêm prótons e nêutrons. Em geral, o número de massa é dado por:

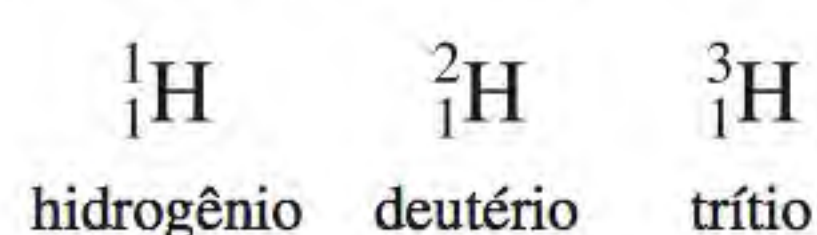
$$\begin{aligned}\text{número de massa} &= \text{número de prótons} + \text{número de nêutrons}\\ &= \text{número atômico} + \text{número de nêutrons}\end{aligned} \quad (2.1)$$

O número de nêutrons em um átomo é igual à diferença entre o número de massa e o número atômico, ou (A - Z). Por exemplo, o número de massa de um determinado átomo de boro é 12 e o número atômico é 5 (indicando 5 prótons no núcleo), então o número de nêutrons é de $12 - 5 = 7$. Lembre-se de que as três quantidades (o número atômico, o número de nêutrons e o número de massa) devem ser inteiros positivos (números inteiros).

Os átomos de um dado elemento não têm todos a mesma massa. A maior parte dos elementos tem dois ou mais ***isótopos****, átomos que têm o mesmo número atômico mas números de massa diferentes.* Por exemplo, há três isótopos de hidrogênio. Um, conhecido simplesmente como hidrogênio, tem um próton e nenhum nêutron. O isótopo *deutério* contém um próton e um nêutron, e o *trítio* tem um próton e dois nêutrons. A maneira aceita de designar o número atômico e o número de massa de um átomo de um elemento (X) é como segue:

Número de massa → $^{A}_{Z}X$ ← Número atômico

$^{1}_{1}H$ $^{2}_{1}H$ $^{3}_{1}H$

Assim, para os isótopos de hidrogênio, escrevemos:

$^{1}_{1}H$ hidrogênio  $^{2}_{1}H$ deutério  $^{3}_{1}H$ trítio

Como outro exemplo, considere dois isótopos comuns de urânio com números de massa de 235 e 238, respectivamente:

$$^{235}_{92}U \qquad ^{238}_{92}U$$

O primeiro isótopo é usado nos reatores nucleares e em bombas atômicas, enquanto o segundo isótopo não tem as propriedades necessárias para estas aplicações. Com exceção do hidrogênio, que tem nomes diferentes para cada um dos seus isótopos, os isótopos dos elementos são identificados pelos seus números de massa. Assim, os dois isótopos anteriores são chamados urânio-235 (pronunciado "urânio duzentos e trinta e cinco") e urânio-238 (pronunciado "urânio duzentos e trinta e oito").

As propriedades químicas de um elemento são determinadas pelos prótons e elétrons nos seus átomos: os nêutrons não participam das transformações químicas em condições normais. Por isso, os isótopos do mesmo elemento têm químicas semelhantes, formando os mesmos tipos de compostos e apresentando reatividades semelhantes.

O Exemplo 2.1 mostra como calcular o número de prótons, nêutrons e elétrons usando números atômicos e números de massa.

### Exemplo 2.1

Indique o número de prótons, nêutrons e elétrons em cada uma das seguintes espécies: (a) $^{20}_{11}Na$, (b) $^{22}_{11}Na$, (c) $^{17}O$ e (d) carbono-14.

***Estratégia*** Lembre-se de que o número superior indica o número de massa, e o número inferior, o número atômico. O número de massa é sempre maior do que o número atômico. (A única exceção é o $^{1}_{1}H$, onde o número de massa é igual ao número atômico.) No caso de não ser apresentado qualquer índice, como nos itens (c) e (d), o número atômico pode ser deduzido a partir do símbolo ou do nome do elemento. Para determinar o número de elétrons, lembre-se de que os átomos são eletricamente neutros e, por isso, o número de elétrons é igual ao número de prótons.

***Resolução*** (a) O número atômico é 11, logo, há 11 prótons. O número de massa é 20, portanto, o número de nêutrons é $20 - 11 = 9$. O número de elétrons é igual ao número de prótons, ou seja, 11.

(b) O número atômico é o mesmo do item (a), ou 11. O número de massa é 22, assim, o número de nêutrons é $22 - 11 = 11$. O número de elétrons é 11. Repare que as espécies em (a) e (b) são constituídas por isótopos de sódio quimicamente semelhantes.

(c) O número atômico do O (oxigênio) é 8, por isso, existem 8 prótons. O número de massa é 17. Assim, existem $17 - 8 = 9$ nêutrons. Existem 8 elétrons.

(d) O carbono-14 também pode ser representado por $^{14}C$. O número atômico do carbono é 6, por isso, existem $14 - 6 = 8$ nêutrons. O número de elétrons é 6.

Problemas semelhantes: 2.15, 2.16.

***Exercício*** Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem no isótopo de cobre: $^{63}C_U$?

### *Revisão de conceitos*

(a) Qual é o número atômico de um elemento se um de seus isótopos tem 117 nêutrons e um número de massa 195?

(b) Qual dos seguintes símbolos fornece mais informações? $^{17}O$ ou $_8O$.

## 2.4 A Tabela Periódica

Mais de metade dos elementos hoje conhecidos foi descoberta entre 1800 e 1900. Durante este período, os químicos notaram que muitos elementos apresentam for-

tes semelhanças entre si. O reconhecimento da regularidade periódica nas propriedades físicas e químicas e a necessidade de organizar um grande volume de informações disponíveis acerca das propriedades das substâncias elementares levaram ao desenvolvimento da ***Tabela Periódica***, *um quadro em que os elementos com propriedades físicas e químicas semelhantes estão agrupados*. A Figura 2.10 mostra a Tabela Periódica moderna na qual os elementos estão ordenados pelo seu número atômico (que aparece acima do símbolo do elemento) em *linhas horizontais* chamadas ***períodos*** e em *colunas verticais* chamadas ***grupos ou famílias***, de acordo com as semelhanças nas suas propriedades químicas. Repare que os elementos 113 a 118 foram sintetizados recentemente e ainda não foram denominados.

Os elementos podem ser divididos em três categorias – metais, não metais e metaloides.* Um ***metal*** *é um bom condutor de calor e eletricidade*, enquanto um ***não metal*** *é um mau condutor de calor e eletricidade*. Um ***metaloide*** *ou* ***semimetal*** *tem propriedades intermediárias entre as dos metais e dos não metais*. A Figura 2.10 mostra que a maioria dos elementos conhecidos são metais; apenas 17 elementos são não metais e 8 elementos são metaloides. Da esquerda para a direita ao longo de um período, as propriedades físicas e químicas dos elementos variam gradualmente de metálicas para não metálicas.

Muitas vezes nos referimos aos elementos de uma forma coletiva, pelo número do seu grupo na Tabela Periódica (Grupo 1, Grupo 2, etc.).** Contudo, por

| 1 1A | 2 2A | 3 3B | 4 4B | 5 5B | 6 6B | 7 7B | 8 | 9 8B | 10 | 11 1B | 12 2B | 13 3A | 14 4A | 15 5A | 16 6A | 17 7A | 18 8A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 **H** | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 **He** |
| 3 **Li** | 4 **Be** | | | | | | | | | | | 5 **B** | 6 **C** | 7 **N** | 8 **O** | 9 **F** | 10 **Ne** |
| 11 **Na** | 12 **Mg** | | | | | | | | | | | 13 **Al** | 14 **Si** | 15 **P** | 16 **S** | 17 **Cl** | 18 **Ar** |
| 19 **K** | 20 **Ca** | 21 **Sc** | 22 **Ti** | 23 **V** | 24 **Cr** | 25 **Mn** | 26 **Fe** | 27 **Co** | 28 **Ni** | 29 **Cu** | 30 **Zn** | 31 **Ga** | 32 **Ge** | 33 **As** | 34 **Se** | 35 **Br** | 36 **Kr** |
| 37 **Rb** | 38 **Sr** | 39 **Y** | 40 **Zr** | 41 **Nb** | 42 **Mo** | 43 **Tc** | 44 **Ru** | 45 **Rh** | 46 **Pd** | 47 **Ag** | 48 **Cd** | 49 **In** | 50 **Sn** | 51 **Sb** | 52 **Te** | 53 **I** | 54 **Xe** |
| 55 **Cs** | 56 **Ba** | 57 **La** | 72 **Hf** | 73 **Ta** | 74 **W** | 75 **Re** | 76 **Os** | 77 **Ir** | 78 **Pt** | 79 **Au** | 80 **Hg** | 81 **Tl** | 82 **Pb** | 83 **Bi** | 84 **Po** | 85 **At** | 86 **Rn** |
| 87 **Fr** | 88 **Ra** | 89 **Ac** | 104 **Rf** | 105 **Db** | 106 **Sg** | 107 **Bh** | 108 **Hs** | 109 **Mt** | 110 **Ds** | 111 **Rg** | 112 **Cn** | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58 **Ce** | 59 **Pr** | 60 **Nd** | 61 **Pm** | 62 **Sm** | 63 **Eu** | 64 **Gd** | 65 **Tb** | 66 **Dy** | 67 **Ho** | 68 **Er** | 69 **Tm** | 70 **Yb** | 71 **Lu** |
| 90 **Th** | 91 **Pa** | 92 **U** | 93 **Np** | 94 **Pu** | 95 **Am** | 96 **Cm** | 97 **Bk** | 98 **Cf** | 99 **Es** | 100 **Fm** | 101 **Md** | 102 **No** | 103 **Lr** |

Metais

Metaloides (ou semimetais)

Não metais

**Figura 2.10** A Tabela Periódica moderna. Os elementos estão dispostos de acordo com os números atômicos representados acima dos seus símbolos. Com a exceção do hidrogênio (H), os não metais aparecem na extrema direita da tabela. As duas filas de metais que aparecem abaixo do corpo principal da tabela estão colocadas assim por convenção, para evitar que a tabela fique muito larga. Na realidade, o cério (Ce) deveria aparecer depois do lantânio (La), e o tório (Th), depois do actínio (Ac). A designação de 1-18 foi recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), mas ainda não é utilizada amplamente. Ainda não foram atribuídos nomes aos elementos 113-118.

* N. de T.: Em português é comum designar os metaloides por semimetais.

** N. de T.: Segundo as recomendações recentes da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os grupos são numerados de 1 a 18. Esta recomendação é geralmente seguida no Brasil, sendo utilizada nesta tradução.

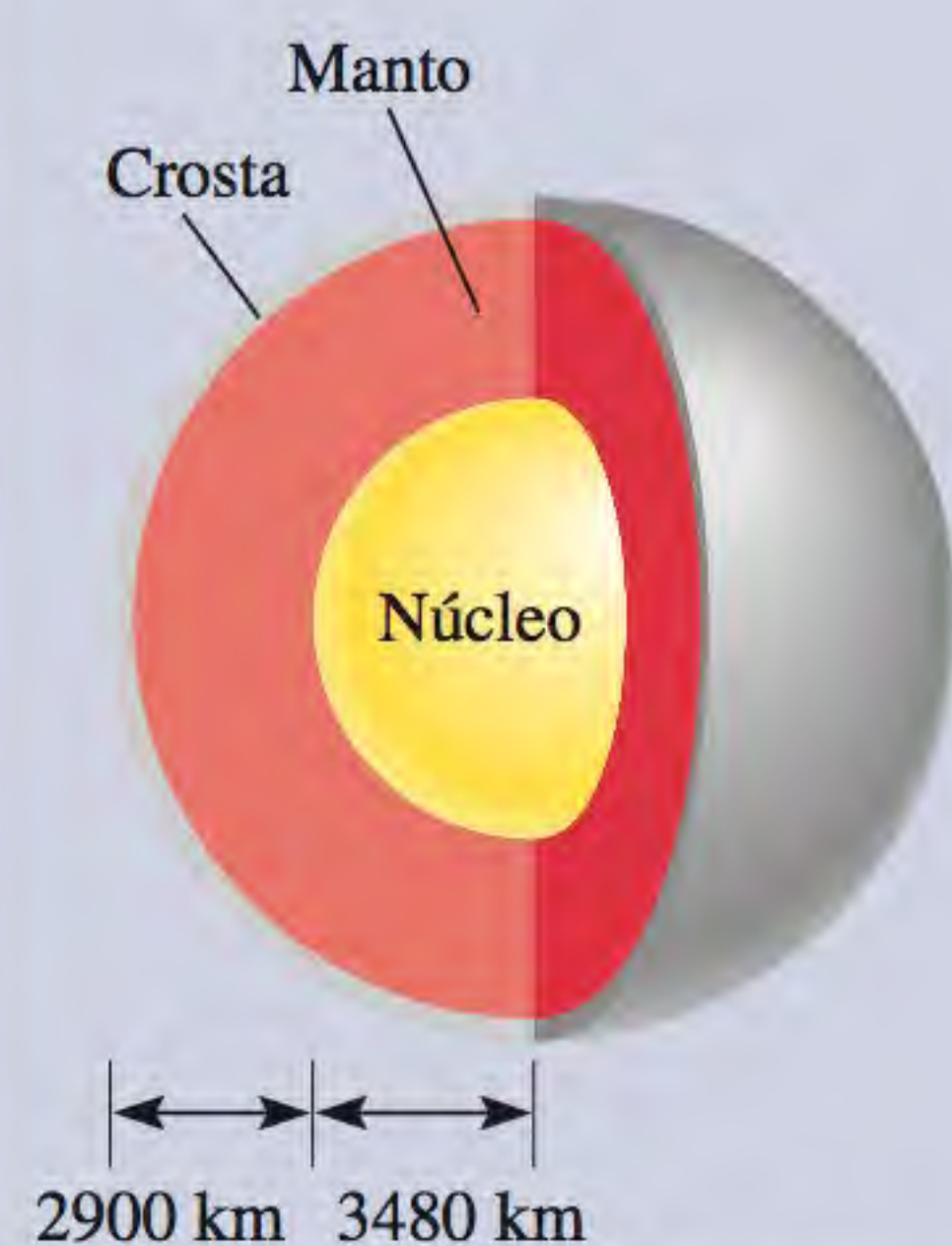
QUÍMICA EM AÇÃO

## A distribuição dos elementos na Terra e nos sistemas vivos

A maioria dos elementos ocorre de forma natural. Como eles se distribuem na Terra e quais são essenciais para os seres vivos?

A crosta terrestre estende-se desde a superfície a uma profundidade de cerca de 40 km. Devido a dificuldades técnicas, os cientistas não têm conseguido estudar a parte interior da Terra com a mesma facilidade da crosta. Apesar disso, crê-se que há um núcleo sólido constituído essencialmente por ferro no centro da Terra. À volta deste núcleo há uma camada chamada *manto*, que consiste em um fluido quente contendo ferro, carbono, silício e enxofre.

Dos 83 elementos que se encontram na natureza, 12 constituem 99,7% em massa da crosta terrestre. Eles são, por ordem decrescente de abundância natural, o oxigênio (O), o silício (Si), o alumínio (Al), o ferro (Fe), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg), o sódio (Na), o potássio (K), o titânio (Ti), o hidrogênio (H), o fósforo (P) e o manganês (Mn). Na discussão da abundância natural dos elementos, devemos ter presente que (1) os elementos não estão uniformemente distribuídos na crosta terrestre e (2) a maior parte dos elementos ocorre em formas combinadas. Estes fatos constituem a base para a maior parte dos métodos de obtenção dos elementos puros a partir dos seus compostos, como veremos em capítulos posteriores.

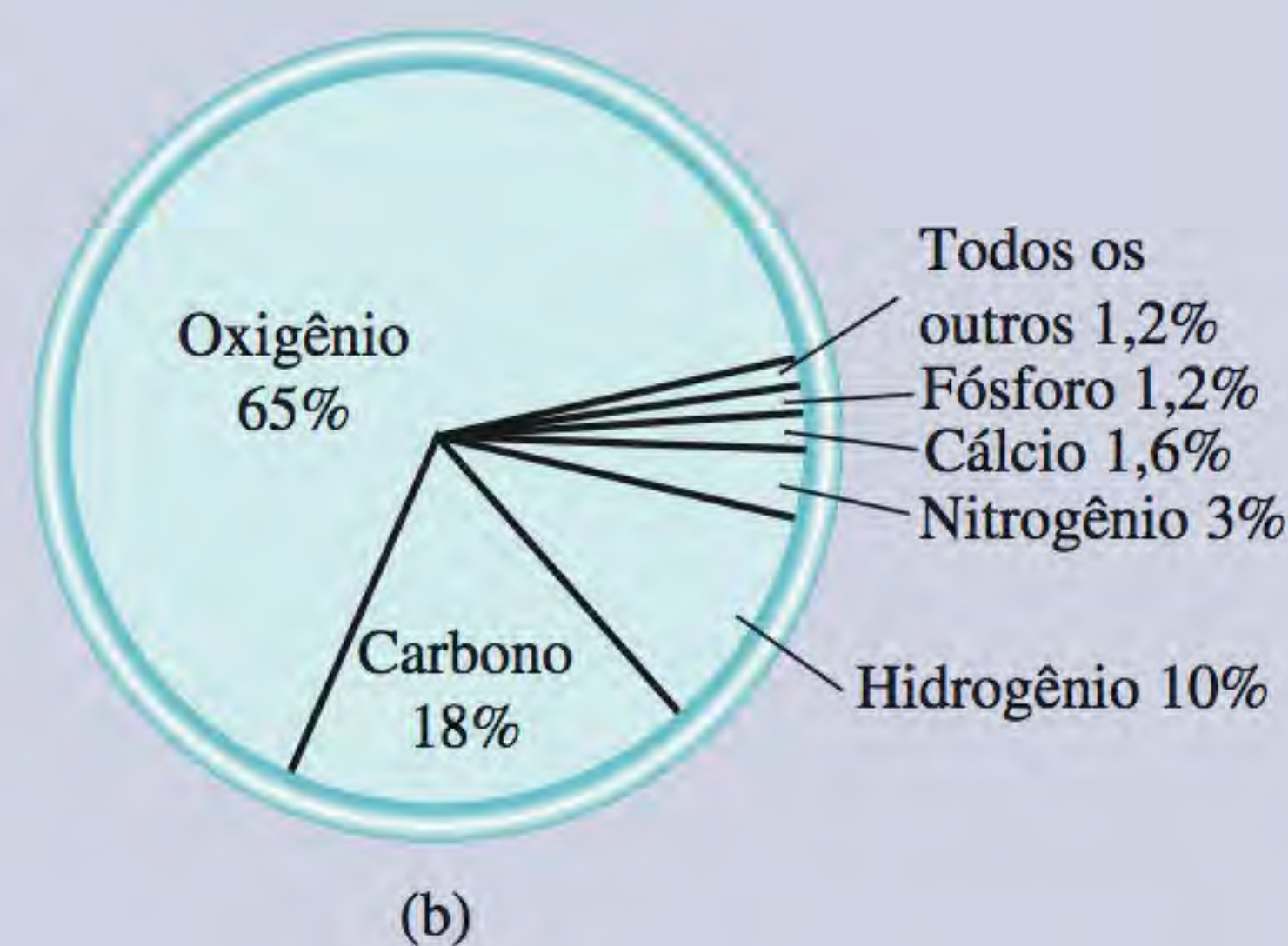
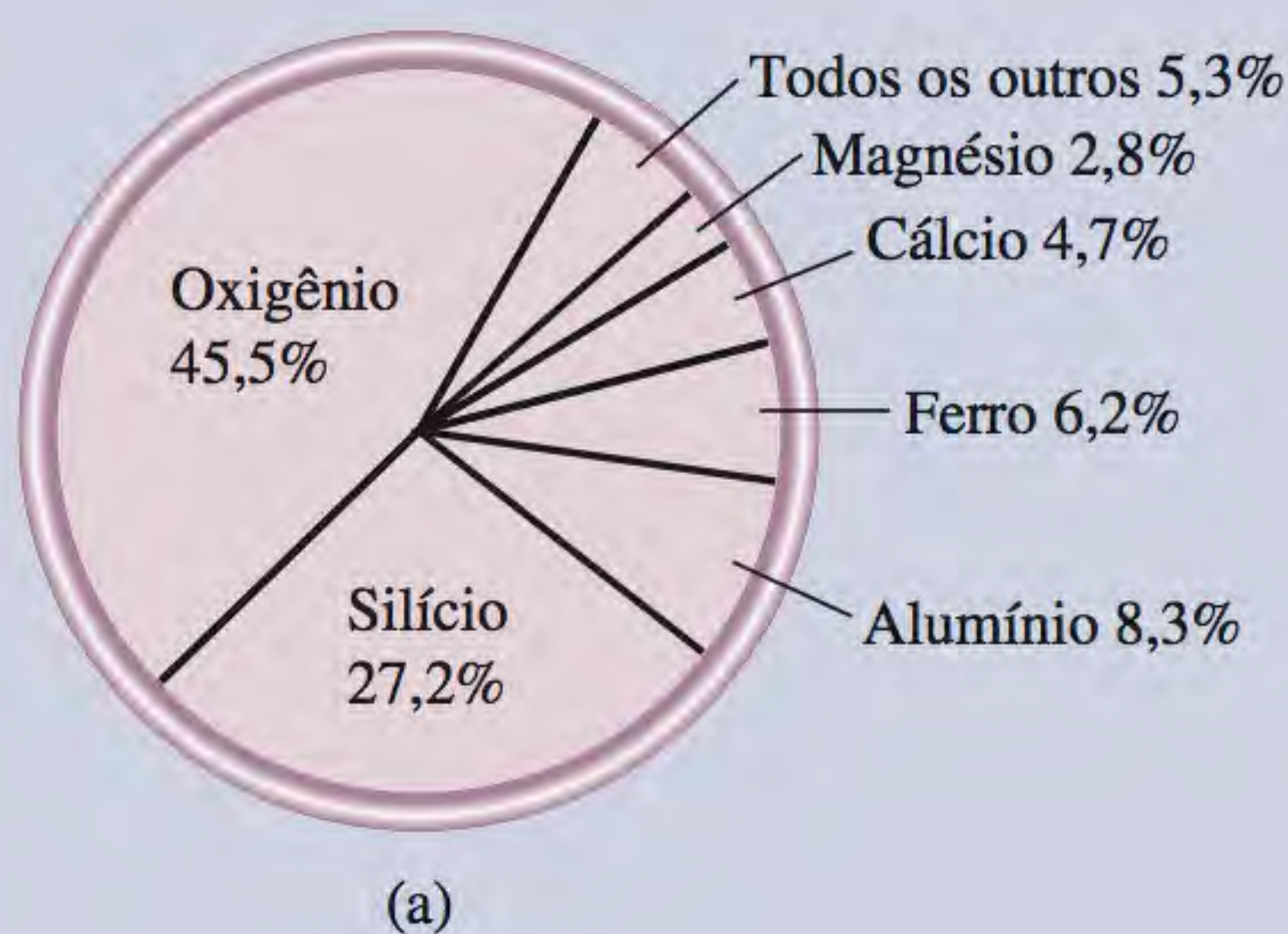
O quadro anexo apresenta uma lista dos elementos essenciais no corpo humano. De especial interesse são os *elementos-traço,* como o ferro (Fe), o cobre (Cu), o zinco (Zn), o iodo (I) e o cobalto (Co), que em conjunto perfazem cerca de 0,1% da massa do corpo. Estes elementos são necessários para funções biológicas, como o crescimento, o transporte de oxigênio para o metabolismo e a defesa contra as doenças. Há um equilíbrio delicado nas quantidades destes elementos no nosso corpo, já que, se por um longo período de tempo eles estiverem em excesso ou em deficiência, podem levar a doenças graves, atraso mental ou mesmo à morte.

*Estrutura do interior da Terra.*

**Elementos essenciais no corpo humano**

| Elemento | Porcentagem em massa* | Elemento | Porcentagem em massa* |
|---|---|---|---|
| Oxigênio | 65 | Sódio | 0,1 |
| Carbono | 18 | Magnésio | 0,05 |
| Hidrogênio | 10 | Ferro | < 0,05 |
| Nitrogênio | 3 | Cobalto | < 0,05 |
| Cálcio | 1,6 | Cobre | < 0,05 |
| Fósforo | 1,2 | Zinco | < 0,05 |
| Potássio | 0,2 | Iodo | < 0,05 |
| Enxofre | 0,2 | Selênio | < 0,01 |
| Cloro | 0,2 | Flúor | < 0,01 |

* A porcentagem em massa *indica a massa do elemento em gramas em uma amostra de 100 g.*

(a) Abundância natural dos elementos em porcentagem em massa. Por exemplo, a abundância do oxigênio é 45,5%. Isto significa que em uma amostra de 100 g da crosta terrestre há, em média, 45,5 g do elemento oxigênio. (b) A abundância dos elementos no corpo humano em porcentagem em massa.

conveniência, alguns grupos de elementos têm um nome especial. Os elementos do Grupo 1 *(Li, Na, K, Rb, Cs e Fr)* são chamados de **metais alcalinos**, e os elementos do Grupo 2 *(Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra)*, de **metais alcalino-terrosos**. Os elementos do Grupo 17 *(F, Cl, Br, I e At)* são conhecidos como **halogênios**, e os elementos do Grupo 18 *(He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn)*, como **gases nobres**, *ou gases raros.*

A Tabela Periódica é uma ferramenta útil que relaciona as propriedades dos elementos de forma sistemática e ajuda a fazer previsões sobre o comportamento químico. Analisaremos esta pedra angular da química no Capítulo 8.

O texto *Química em Ação* na página 49 descreve a distribuição dos elementos na Terra e no corpo humano.

### *Revisão de conceitos*

Observe a Tabela Periódica. Você acha que as propriedades químicas se alteram mais acentuadamente ao longo de um período ou para baixo em um grupo?

## 2.5 Moléculas e íons

De todos os elementos, apenas os gases nobres do Grupo 18 da Tabela Periódica (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) existem na natureza como átomos isolados. Por isso, são chamados gases *monoatômicos* (que significa um átomo único). A maior parte da matéria é composta por moléculas ou íons formados por átomos.

### Moléculas

Discutiremos a natureza das ligações químicas nos Capítulos 9 e 10.

Uma ***molécula*** *é um agregado de, pelo menos, dois átomos, ligados de forma precisa por forças químicas* (também chamadas *ligações químicas*). Uma molécula pode conter átomos do mesmo elemento ou átomos de dois ou mais elementos unidos em uma razão fixa, de acordo com a lei das proporções definidas exposta na Seção 2.1. Assim, uma molécula não é necessariamente um composto, o qual, por definição, é constituído por dois ou mais elementos (ver Seção 1.4). O hidrogênio gasoso, por exemplo, é um elemento puro, mas consiste em moléculas feitas com dois átomos de H cada. A água, por outro lado, é um composto molecular que contém hidrogênio e oxigênio na proporção de dois átomos de H e um átomo de O. Tal como os átomos, as moléculas são eletricamente neutras.

A molécula de hidrogênio, simbolizada como $H_2$, é denominada ***molécula diatômica*** porque *contém apenas dois átomos*. Outros elementos que existem normalmente na forma de moléculas diatômicas são o nitrogênio ($N_2$) e o oxigênio ($O_2$), tal como os elementos do Grupo 17 – o flúor ($F_2$), o cloro ($Cl_2$), o bromo ($Br_2$) e o iodo ($I_2$). Claro que uma molécula diatômica pode conter átomos de elementos diferentes. Exemplos disso são o cloreto de hidrogênio (HCl) e o monóxido de carbono (CO).

Elementos que existem na forma de moléculas diatômicas.

A grande maioria das moléculas contém mais do que dois átomos. Podem ser átomos do mesmo elemento, como no ozônio ($O_3$), que é constituído por três átomos de oxigênio, ou podem ser combinações de dois ou mais elementos diferentes. As *moléculas que contêm mais do que dois átomos* são chamadas ***moléculas poliatômicas***, como o ozônio, a água ($H_2O$) e a amônia ($NH_3$).

### Íons

Um ***íon*** *é um átomo ou grupo de átomos que tem uma carga positiva ou negativa.* O número de prótons com carga positiva no núcleo de um átomo mantém-se o mesmo durante as transformações químicas normais (chamadas reações químicas), mas poderá ganhar ou perder elétrons de carga negativa. A perda de um

ou mais elétrons origina um ***cátion***, *um íon com carga positiva*. Por exemplo, um átomo de sódio (Na) pode facilmente perder um elétron para se tornar um cátion sódio, que é representado por $Na^+$:

**No Capítulo 8 veremos por que átomos de elementos diferentes ganham (ou perdem) um número específico de elétrons.**

| Átomo de Na | Íon $Na^+$ |
|---|---|
| 11 prótons | 11 prótons |
| 11 elétrons | 10 elétrons |

Por outro lado, um ***ânion*** é *um íon com carga negativa* devido a um aumento do número de elétrons. Um átomo de cloro (Cl), por exemplo, pode ganhar um elétron e tornar-se um íon cloreto $Cl^-$:

| Átomo de Cl | Íon $Cl^-$ |
|---|---|
| 17 prótons | 17 prótons |
| 17 elétrons | 18 elétrons |

O cloreto de sódio (NaCl), o sal de cozinha, é chamado de ***composto iônico*** porque é *formado por cátions e ânions.*

Um átomo pode perder ou ganhar mais do que um elétron. Exemplos de íons formados pela perda ou ganho de mais de um elétron são o $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $S^{2-}$ e $N^{3-}$. Estes íons, tal como o $Na^+$ e o $Cl^-$, são chamados de ***íons monoatômicos***, porque *contêm apenas um átomo.* A Figura 2.11 mostra as cargas de alguns íons monoatômicos. Com apenas algumas exceções, os metais tendem a formar cátions, enquanto os não metais formam ânions.

Além disso, dois ou mais átomos podem combinar-se para formar um íon com carga positiva ou negativa. ***Íons poliatômicos***, como $OH^-$ (íon hidróxido), $CN^-$ (íon cianeto) e $NH_4^+$ (íon amônio), são *íons que contêm mais de um átomo.*

## Revisão de conceitos

(a) O que significa $S_8$? Como ele difere de 8S?

(b) Determine o número de prótons e de elétrons dos seguintes íons: (a) $P^{3-}$ e (b) $Ti^{4+}$.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $Li^+$ | | | | | | | | | | | | | $C^{4-}$ | $N^{3-}$ | $O^{2-}$ | $F^-$ | |
| $Na^+$ | $Mg^{2+}$ | | | | | | | | | | | $Al^{3+}$ | | $P^{3-}$ | $S^{2-}$ | $Cl^-$ | |
| $K^+$ | $Ca^{2+}$ | | | | $Cr^{2+}$ $Cr^{3+}$ | $Mn^{2+}$ $Mn^{3+}$ | $Fe^{2+}$ $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ $Co^{3+}$ | $Ni^{2+}$ $Ni^{3+}$ | $Cu^+$ $Cu^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | | | | $Se^{2-}$ | $Br^-$ | |
| $Rb^+$ | $Sr^{2+}$ | | | | | | | | | $Ag^+$ | $Cd^{2+}$ | | $Sn^{2+}$ $Sn^{4+}$ | | $Te^{2-}$ | $I^-$ | |
| $Cs^+$ | $Ba^{2+}$ | | | | | | | | | $Au^+$ $Au^{3+}$ | $Hg_2^{2+}$ $Hg^{2+}$ | | $Pb^{2+}$ $Pb^{4+}$ | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

**Figura 2.11** Os íons monoatômicos comuns dispostos de acordo com a sua posição na Tabela Periódica. Repare que o íon $Hg_2^{2+}$ tem dois átomos.

## 2.6 Fórmulas químicas

Os químicos usam ***fórmulas químicas*** para *representar a composição das moléculas e dos compostos iônicos em termos de símbolos químicos.* Por composição entende-se não apenas os elementos presentes, mas também o número de cada tipo de átomos que estão combinados. Aqui nos interessam dois tipos de fórmulas: as fórmulas moleculares e as fórmulas empíricas.

### Fórmulas moleculares

Uma ***fórmula molecular*** *indica o número exato de átomos de cada elemento na menor unidade de uma substância.* Na nossa discussão sobre as moléculas, cada exemplo foi dado com a sua fórmula molecular entre parênteses. Assim, $H_2$ é a fórmula molecular do hidrogênio, $O_2$ é o oxigênio, $O_3$ é o ozônio e $H_2O$ é a água. O índice numérico indica o número de átomos de um elemento presente. Não há qualquer índice para o O em $H_2O$ porque na molécula de água existe apenas um átomo de oxigênio e, portanto, o número "um" é omitido da fórmula. Note que o oxigênio ($O_2$) e o ozônio ($O_3$) são alótropos do oxigênio. Um ***alótropo*** *é uma de duas ou mais formas distintas de um elemento.* As duas formas alotrópicas do carbono – o diamante e a grafite – são bem diferentes não apenas nas suas propriedades, mas também no seu custo relativo.

### Modelos moleculares

As moléculas são demasiado pequenas para que possamos observá-las diretamente. Um modo eficaz de visualizá-las é pelo uso de modelos moleculares. Atualmente, estão em uso dois tipos padrão de modelos: os modelos de *esferas e bastões* e os modelos *espaciais* (Figura 2.12). Nos *kits* de modelos de esferas e bastões, os átomos são esferas de madeira ou de plástico com orifícios. Usam-se os bastões ou as molas para representar as ligações químicas. Os ângulos que elas formam com os átomos aproximam-se dos ângulos de ligação nas moléculas reais. Com a exceção do átomo de hidrogênio H, as bolas são todas do mesmo tamanho e cada tipo de átomo é representado por uma cor específica. Nos modelos espaciais, os átomos são representados por esferas truncadas que se unem por molas de pressão, de modo que as ligações não são visíveis. As esferas têm dimensões proporcionais

| | Hidrogênio | Água | Amônia | Metano |
|---|---|---|---|---|
| Fórmula molecular | $H_2$ | $H_2O$ | $NH_3$ | $CH_4$ |
| Fórmula estrutural | H—H | H—O—H | H—N(—H)—H | H—C(H)(H)—H |
| Modelo de esferas e bastões | | | | |
| Modelo espacial | | | | |

**Figura 2.12** As fórmulas moleculares e estruturais e os modelos moleculares de quatro moléculas comuns.

às dos átomos. O primeiro passo na construção de um modelo molecular é escrever a ***fórmula estrutural***, que *mostra a maneira como os átomos se ligam entre si na molécula.* Por exemplo, sabe-se que, na molécula de água, cada um dos átomos de H se encontra ligado ao átomo de O. Portanto, a fórmula estrutural da água é H—O—H. Um traço entre dois símbolos atômicos representa uma ligação química.

Os modelos de esferas e bastões mostram claramente o arranjo tridimensional dos átomos e são relativamente fáceis de construir. Contudo, as esferas não são proporcionais às dimensões dos átomos. Além disso, os bastões exageram grandemente o espaço entre os átomos em uma molécula. Os modelos espaciais são mais rigorosos, pois mostram a variação do tamanho dos átomos. Os seus inconvenientes são o tempo necessário para sua construção e o fato de não mostrarem muito bem as posições tridimensionais dos átomos. Usaremos os dois tipos de modelos ao longo do texto.

## Fórmulas empíricas

A fórmula molecular do peróxido de hidrogênio (água oxigenada), uma substância antisséptica e branqueadora de têxteis e de cabelo, é $H_2O_2$. Esta fórmula indica que cada molécula de peróxido de hidrogênio consiste em dois átomos de hidrogênio e dois átomos de oxigênio. A razão do número de átomos de hidrogênio para o número de átomos de oxigênio é 2:2 ou 1:1. A fórmula empírica do peróxido de hidrogênio é HO. Assim, a ***fórmula empírica*** *diz-nos quais os elementos presentes e a razão mais simples em números inteiros entre eles,* mas não necessariamente o número de átomos real em uma dada molécula. Como outro exemplo, consideremos o composto hidrazina ($N_2H_4$), usado como combustível de foguetes. A fórmula empírica da hidrazina é $NH_2$. Embora a razão de nitrogênio para hidrogênio seja 1:2 quer na fórmula molecular ($N_2H_4$) quer na fórmula empírica ($NH_2$), apenas a fórmula molecular nos indica o número real de átomos de N (dois) e de H (quatro) presentes na molécula de hidrazina.

$H_2O_2$

As fórmulas empíricas são *as fórmulas químicas mais simples*, sendo escritas ao reduzir os índices das fórmulas moleculares aos números inteiros menores possíveis. As fórmulas moleculares são *as fórmulas verdadeiras.* Se sabemos a fórmula molecular, também sabemos a fórmula empírica, mas o inverso não é verdadeiro. Por que, então, os químicos se preocupam com as fórmulas empíricas? Como veremos no Capítulo 3, quando os químicos analisam um composto desconhecido, o primeiro passo é a determinação da sua fórmula empírica. Com informações adicionais, é possível deduzir a fórmula molecular.

A palavra "empírico" significa "derivado da experiência". Como veremos no Capítulo 3, as fórmulas empíricas são determinadas experimentalmente.

Para muitas moléculas, a fórmula molecular e a fórmula empírica são apenas uma e a mesma. Alguns exemplos são a água ($H_2O$), a amônia ($NH_3$), o dióxido de carbono ($CO_2$) e o metano ($CH_4$).

Os Exemplos 2.2 e 2.3 mostram como escrever fórmulas moleculares a partir dos modelos moleculares e fórmulas empíricas a partir das fórmulas moleculares.

## Exemplo 2.2

Escreva a fórmula molecular do metanol, um solvente orgânico e anticongelante, a partir do seu modelo molecular de esferas e bastões, representado na margem.

***Resolução*** Consulte as etiquetas (veja também o Caderno a cores). Existem quatro átomos de H, um átomo de C e um átomo de O. Portanto, a fórmula molecular é $CH_4O$. Contudo, a forma padrão de escrever a fórmula molecular do metanol é $CH_3OH$ porque mostra como os átomos se ligam na molécula.

***Exercício*** Escreva a fórmula molecular do clorofórmio, que é usado como solvente e agente de limpeza. O modelo de esferas e bastões do clorofórmio é apresentado na margem da página 54.

H
C
O

Metanol

Problemas semelhantes: 2.47, 2.48.

Clorofórmio

## Exemplo 2.3

Escreva as fórmulas empíricas das seguintes moléculas: (a) acetileno ($C_2H_2$), usado nos maçaricos dos soldadores; (b) glicose ($C_6H_{12}O_6$), uma substância conhecida como o açúcar do sangue; e (c) o óxido nitroso ($N_2O$), um gás usado como anestésico (gás do riso) e como propulsor dos aerossóis de creme chantilly.

***Estratégia*** Lembre-se de que, para escrever uma fórmula empírica, os índices na fórmula molecular têm de ser convertidos aos números inteiros menores possíveis.

***Resolução*** (a) No acetileno há dois átomos de carbono e dois átomos de hidrogênio. Dividindo os índices por 2, obtemos a fórmula empírica CH.

(b) Na glicose temos 6 átomos de carbono, 12 átomos de hidrogênio e 6 átomos de oxigênio. Dividindo os índices por 6, obtemos a fórmula empírica $CH_2O$. Repare que, se tivéssemos dividido os índices por 3, teríamos obtido a fórmula $C_2H_4O_2$. Embora a razão dos átomos de carbono para o hidrogênio e para o oxigênio em $C_2H_4O_2$ seja a mesma que em $C_6H_{12}O_6$ (1:2:1), $C_2H_4O_2$ não é a fórmula mais simples, pois os índices não estão na razão do menor número inteiro.

(c) Como os índices em $N_2O$ já estão na forma de inteiros menores, a fórmula empírica do óxido nitroso é igual à sua fórmula molecular.

Problemas semelhantes: 2.45, 2.46.

***Exercício*** Escreva a fórmula empírica da nicotina ($C_{10}H_{14}N_2$), uma droga viciante que se encontra no tabaco.

## Fórmulas de compostos iônicos

As fórmulas dos compostos iônicos são em geral as mesmas que as suas fórmulas empíricas, pois os compostos iônicos não são formados por unidades moleculares distintas. Por exemplo, uma amostra sólida de cloreto de sódio (NaCl) consiste em um número igual de íons $Na^+$ e de $Cl^-$ dispostos em uma rede tridimensional (Figura 2.13). Nestes compostos há uma razão de 1:1 entre cátions e ânions de modo que o composto é eletricamente neutro. Como vemos na Figura 2.13, nenhum dos íons $Na^+$ está associado a apenas um dado íon $Cl^-$. De fato, cada íon $Na^+$ está igualmente ligado a seis íons $Cl^-$ que o rodeiam e vice-versa. Assim, NaCl é a fórmula empírica do cloreto de sódio. Em outros compostos iônicos, a estrutura em si pode ser diferente, mas a disposição dos cátions e dos ânions é tal que os compostos são todos eletricamente neutros. Repare que as cargas dos cátions e dos ânions não aparecem na fórmula do composto iônico.

Sódio (metal) reagindo com cloro gasoso para formar cloreto de sódio.

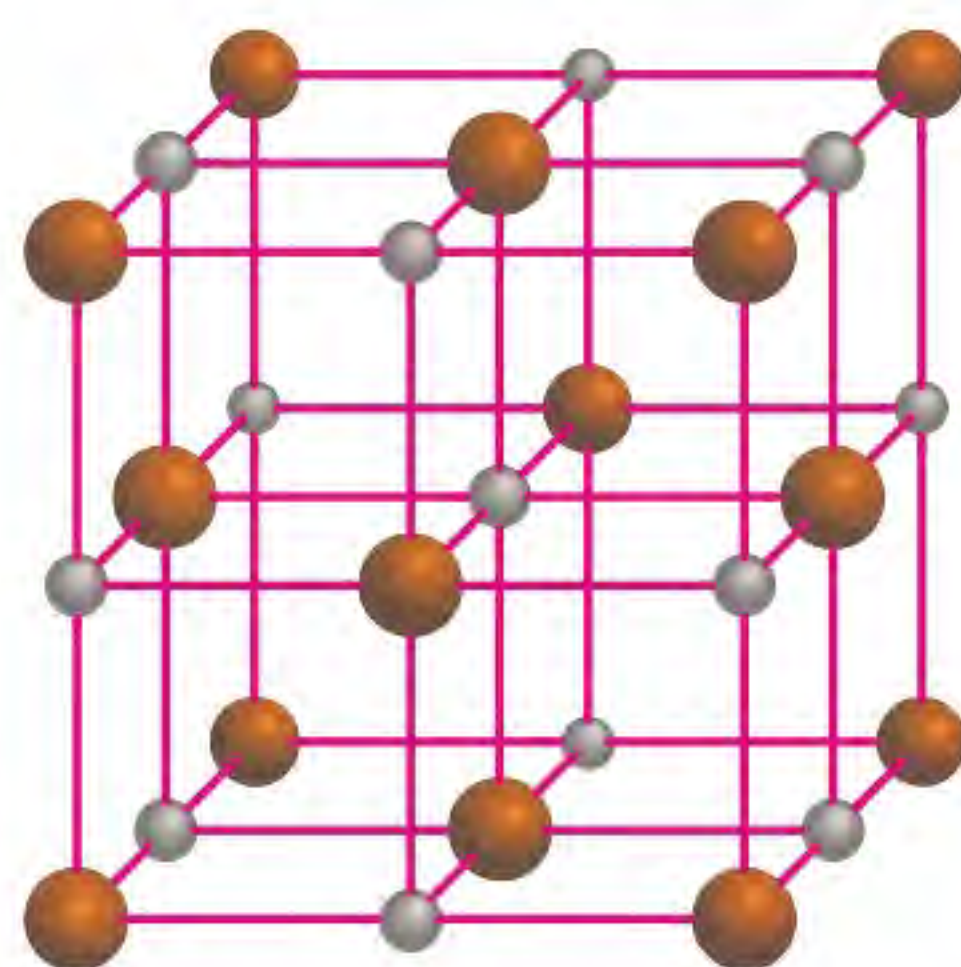
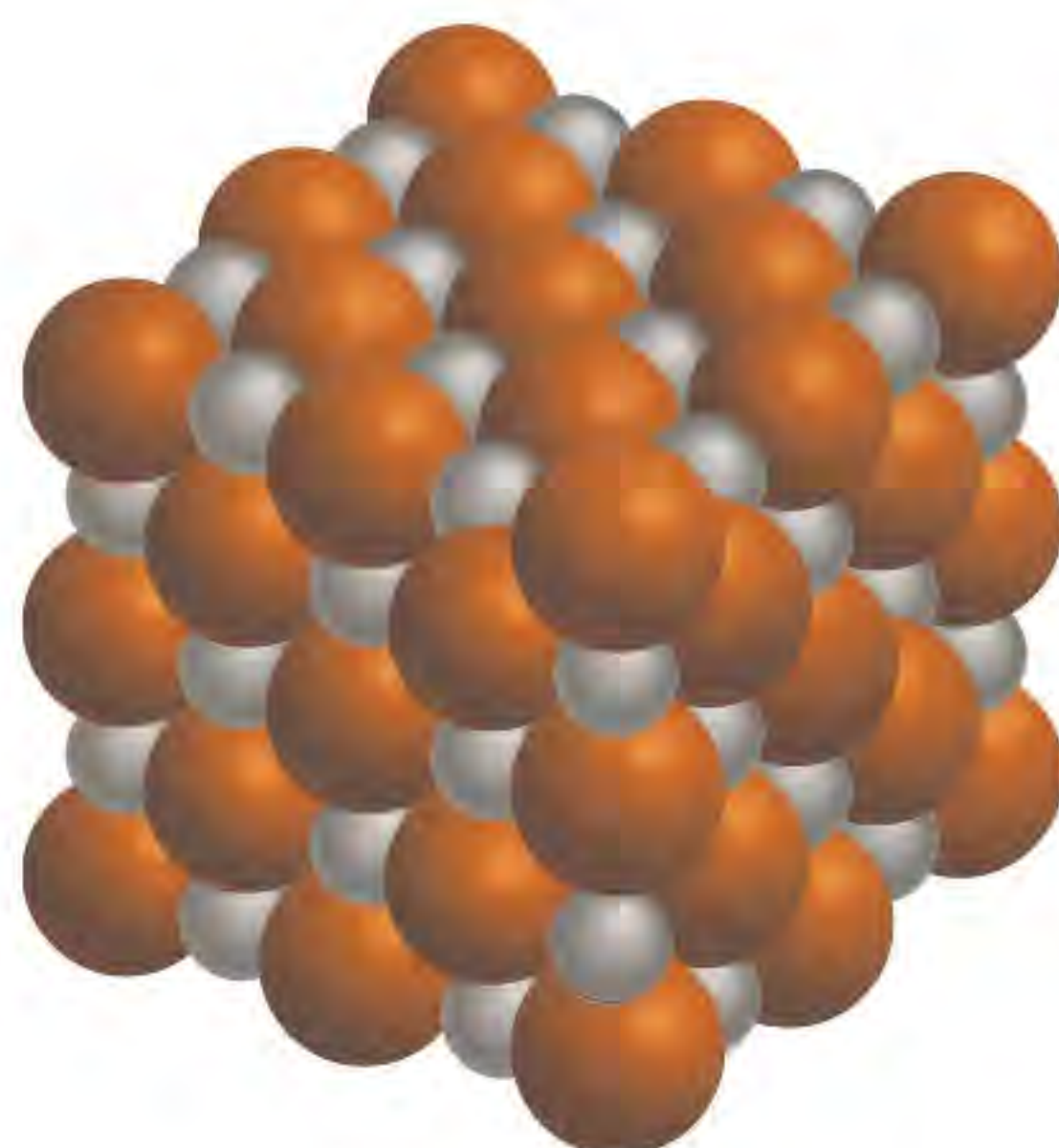
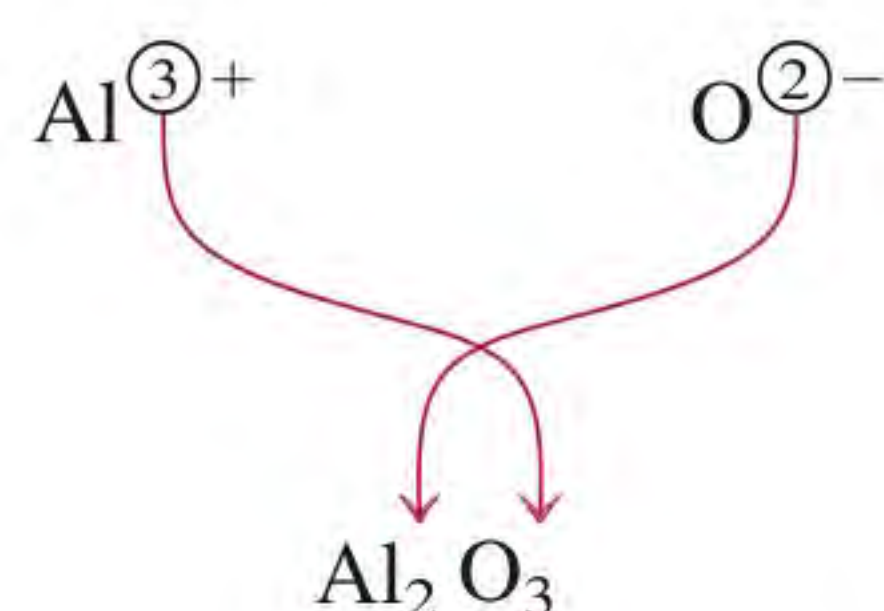
Para que os compostos iônicos sejam eletricamente neutros, a soma das cargas do ânion e do cátion em cada fórmula deverá ser zero. Se as cargas do cátion e do ânion forem numericamente diferentes, aplicamos a seguinte regra para

(a) (b) (c)

**Figura 2.13** (a) A estrutura do cloreto de sódio sólido (NaCl). (b) Na realidade, os cátions estão em contato com os ânions. Quer em (a), quer em (b), as esferas menores representam os íons $Na^+$, e as esferas maiores, os íons $Cl^-$. (c) Cristais de NaCl.

tornar a fórmula eletricamente neutra: *o índice do cátion é numericamente igual à carga do ânion, e o índice do ânion é numericamente igual à carga do cátion.* Se as cargas são numericamente iguais, então não são necessários índices. Esta regra é consequência do fato de as fórmulas dos compostos iônicos serem geralmente fórmulas empíricas, e assim os índices devem sempre ser reduzidos aos menores valores possíveis. Consideremos alguns exemplos.

- **Brometo de potássio.** O cátion potássio $K^+$ e o ânion brometo $Br^-$ combinam-se para formar o composto iônico brometo de potássio. A soma das cargas é $+1 + (-1) = 0$, portanto, não são necessários índices. A fórmula é KBr.
- **Iodeto de zinco.** O cátion zinco $Zn^{2+}$ e o ânion iodeto $I^-$ combinam-se para formar o iodeto de zinco. A soma das cargas de um íon $Zn^{2+}$ e de um íon $I^-$ é de $+2 + (-1) = +1$. Para que as cargas somem zero, multiplicamos a carga $-1$ do ânion por 2 e acrescentamos o índice "2" ao símbolo do iodo. Portanto, a fórmula do iodeto de zinco é $ZnI_2$.
- **Óxido de alumínio.** O cátion é $Al^{3+}$ e o ânion é óxido $O^{2-}$. O diagrama a seguir ajuda a determinar os índices para o composto formado pelo cátion e pelo ânion:

$$Al^{③+} \quad O^{②-} \rightarrow Al_2 O_3$$

A soma das cargas é $2(+3) + 3(-2) = 0$. Assim, a fórmula do óxido de alumínio é $Al_2O_3$.

Para saber as cargas dos cátions e dos ânions, consulte a Figura 2.11.

Repare que, em cada um destes três exemplos, os índices estão nos menores valores possíveis.

## Exemplo 2.4

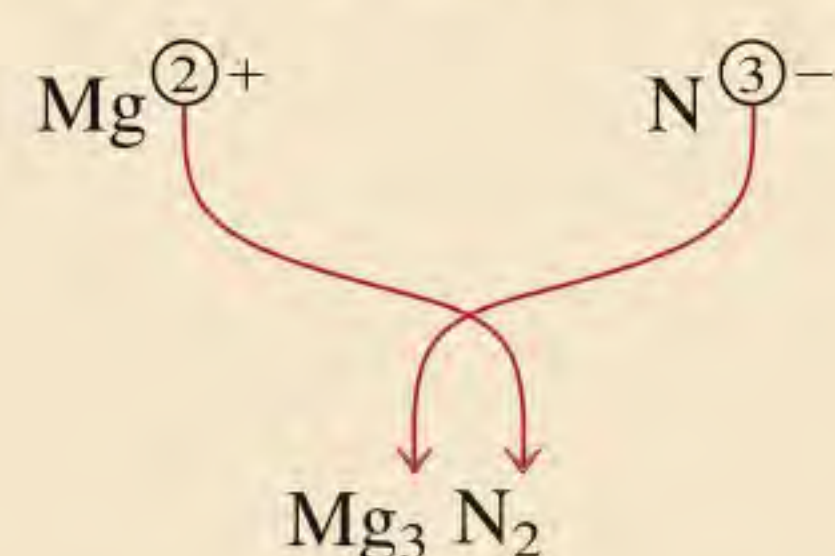
Escreva a fórmula do nitreto de magnésio, contendo os íons $Mg^{2+}$ e $N^{3-}$.

***Estratégia*** O nosso guia para escrever fórmulas de compostos iônicos é a neutralidade elétrica; isto é, a carga total do(s) cátion(s) deve ser igual à carga total do(s) ânion(s). Como as cargas nos íons $Mg^{2+}$ e $N^{3-}$ não são iguais, sabemos que a fórmula não pode ser MgN. Em vez disso, escrevemos a fórmula da seguinte maneira: $Mg_xN_y$, onde $x$ e $y$ são índices que terão de ser determinados.

***Solução*** Para satisfazer a neutralidade elétrica, temos que respeitar a seguinte igualdade:

$$(+2)x + (-3)y = 0$$

Resolvendo a equação, obtemos $x/y = 3/2$. Atribuindo $x = 3$ e $y = 2$, escrevemos

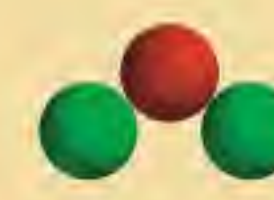
$$Mg^{②+} \quad N^{③-} \rightarrow Mg_3 N_2$$

***Verificação*** Os índices são reduzidos ao menor número inteiro dos átomos porque a fórmula química de um composto iônico é geralmente a sua fórmula empírica.

***Exercício*** Escreva as fórmulas dos seguintes compostos iônicos: (a) sulfato de cromo (contendo os íons $Cr^{3+}$ e $SO_4^{2-}$ e (b) óxido de titânio (contendo os íons $Ti^{4+}$ e $O^{2-}$).

Quando o magnésio entra em combustão com o ar, forma-se óxido de magnésio e nitreto de magnésio.

Problemas semelhantes: 2.43, 2.44.

### Revisão de conceitos

Combine cada um dos diagramas seguintes com os compostos iônicos: $Al_2O_3$, LiH, $Na_2S$, $Mg(NO_3)_2$. (As esferas verdes representam cátions, e as vermelhas, ânions.)

(a) (b) (c) (d)

## 2.7 Nomenclatura de compostos

Quando a química era uma ciência jovem e o número de compostos conhecidos era pequeno, era possível memorizar os seus nomes. Muitos dos nomes derivavam de seu aspecto físico, de suas propriedades, de sua origem ou de sua aplicação – por exemplo, leite de magnésia, gás do riso, calcário, soda cáustica, lixívia, soda das lavadeiras e fermento.

Hoje, o número de compostos conhecidos é superior a 66 milhões. Felizmente, não é necessário memorizar os seus nomes. Ao longo dos anos, os químicos inventaram um sistema para dar nomes às substâncias. As regras são aceitas em todo o mundo, o que facilita a comunicação entre químicos, sendo uma forma útil de etiquetar uma enorme variedade de substâncias. O domínio destas regras se mostra benéfico à medida que progredimos no nosso estudo da química.

Para começar a nossa discussão sobre a *nomenclatura* química, a atribuição de nomes aos compostos químicos, devemos primeiro distinguir entre compostos inorgânicos e compostos orgânicos. Os ***compostos orgânicos*** *contêm carbono, geralmente combinado com elementos como o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre.* Todos os outros compostos são classificados como ***compostos inorgânicos.*** Por conveniência, alguns compostos contendo carbono, como o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono ($CO_2$), o dissulfeto de carbono ($CS_2$), os compostos contendo o grupo cianeto ($CN^-$) e os grupos carbonato ($CO_3^{2-}$) e o bicarbonato ($HCO_3^-$), são considerados compostos inorgânicos. A Seção 2.8 contém uma breve introdução aos compostos orgânicos.

Para consultar os nomes e os símbolos dos elementos, veja o verso da capa e a página seguinte.

Para organizar e simplificar a nossa tarefa de dar nomes aos compostos, podemos dividir os compostos inorgânicos em quatro categorias: compostos iônicos, compostos moleculares, ácidos e bases e hidratos.

### Compostos iônicos

Na Seção 2.5 aprendemos que os compostos iônicos são constituídos por cátions (íons positivos) e por ânions (íons negativos). Com a exceção importante do íon amônio, $NH_4^+$, todos os cátions que nos interessam derivam de átomos de metais. Os cátions de metais recebem o nome dos seus elementos. Por exemplo:

| Elemento | | Nome do cátion | |
|---|---|---|---|
| Na | sódio | $Na^+$ | íon sódio (ou cátion sódio) |
| K | potássio | $K^+$ | íon potássio (ou cátion potássio) |
| Mg | magnésio | $Mg^{2+}$ | íon magnésio (ou cátion magnésio) |
| Al | alumínio | $Al^{3+}$ | íon alumínio (ou cátion alumínio) |

Os metais mais reativos (verdes) e os não metais mais reativos (azuis) combinam-se para formar compostos iônicos.

Animação
Formação de um composto iônico

Muitos compostos iônicos são ***compostos binários*** ou *compostos formados por apenas dois elementos*. Para compostos binários, o primeiro elemento nomeado é o ânion não metálico, seguido do cátion. Assim, NaCl é o cloreto de

**Tabela 2.2** Nomenclatura em "-eto" de alguns ânions monoatômicos comuns de acordo com a sua posição na Tabela Periódica

| Grupo 14 | Grupo 15 | Grupo 16 | Grupo 17 |
|---|---|---|---|
| C carbeto ($C^{4-}$)* | N nitreto ($N^{3-}$) | O óxido ($O^{2-}$) | F fluoreto ($F^{-}$) |
| Si silicieto ($Si^{4-}$) | P fosfeto ($P^{3-}$) | S sulfeto ($S^{2-}$) | Cl cloreto ($Cl^{-}$) |
| | | Se selenieto ($Se^{2-}$) | Br brometo ($Br^{-}$) |
| | | Te telurieto ($Te^{2-}$) | I iodeto ($I^{-}$) |

* A palavra "carbeto" também é usada para o ânion $C_2^{22}$

sódio. O nome do ânion é obtido ao tirar a primeira parte do nome do elemento (cloro) e adicionar "-eto". O brometo de potássio (KBr), o iodeto de zinco ($ZnI_2$) e o óxido de alumínio ($Al_2O_3$) são também compostos binários. A Tabela 2.2 mostra a nomenclatura em "-eto" de alguns ânions monoatômicos comuns de acordo com a sua posição na Tabela Periódica.

A terminação em "-eto" também é usada para alguns grupos aniônicos contendo elementos diferentes, como o hidróxido ($OH^{-}$) e o íon cianeto ($CN^{-}$). Assim, os compostos LiOH e KCN são chamados hidróxido de lítio e cianeto de potássio, respectivamente. Esta e várias outras substâncias são chamadas de ***compostos ternários***, isto é, *compostos constituídos por três elementos.* A Tabela 2.3 dá uma lista por ordem alfabética dos nomes de alguns cátions e ânions comuns.

Alguns metais, especialmente os *metais de transição*, podem formar mais do que um tipo de cátion. Tomemos o ferro como exemplo. O ferro pode formar dois cátions: $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$. Um sistema de nomenclatura antigo que ainda tem um uso limitado atribui a terminação "-oso" ao cátion com carga positiva menor e a terminação "-ico" ao cátion com carga positiva maior:

| | |
|---|---|
| $Fe^{2+}$ | íon ferroso |
| $Fe^{3+}$ | íon férrico |



Os metais de transição são os elementos nos Grupos 3 a 12 (ver Figura 2.10).

Os nomes dos compostos que estes íons formam com o cloro seriam

| | |
|---|---|
| $FeCl_2$ | cloreto ferroso |
| $FeCl_3$ | cloreto férrico |

Este método de nomenclatura tem várias limitações. Primeiro, os sufixos "-oso" e "-ico" não dão informações sobre as cargas reais dos dois cátions envolvidos. Assim, temos o íon férrico $Fe^{3+}$, mas o cátion de cobre designado por cúprico tem a fórmula $Cu^{2+}$. Além disso, as designações "-oso" e "-ico" permitem nomear apenas dois cátions elementares. Alguns elementos metálicos podem assumir três ou mais cargas positivas diferentes nos seus compostos. Portanto, tornou-se comum designar os diferentes cátions com numerais romanos, no que é chamado de sistema de Stock.[13] Neste sistema, o numeral romano I indica uma carga positiva, II significa duas cargas positivas e assim por diante. Por exemplo, os átomos de manganês (Mn) podem assumir várias cargas positivas diferentes:

$FeCl_2$ (esquerda) e $FeCl_3$ (direita).

| | |
|---|---|
| $Mn^{2+}$: MnO | óxido de manganês(II) |
| $Mn^{3+}$: $Mn_2O_3$ | óxido de manganês(III) |
| $Mn^{4+}$: $MnO_2$ | óxido de manganês(IV) |

**Lembre-se de que os algarismos romanos se referem às cargas nos cátions de metal.**

Estes nomes são lidos "óxido de manganês dois", "óxido de manganês três" e "óxido de manganês quatro". Usando o sistema de Stock, designamos o íon

[13] Alfred Stock (1876-1946). Químico alemão. Stock fez a maior parte da sua investigação na síntese e caracterização de compostos de boro, berílio e silício. Foi o primeiro cientista a explorar os perigos do envenenamento com mercúrio.

**Tabela 2.3** Nomes e fórmulas de alguns cátions e ânions inorgânicos comuns

| Cátion | Ânion |
|---|---|
| Alumínio ($Al^{3+}$) | Brometo ($Br^-$) |
| Amônio ($NH_4^+$) | Carbonato ($CO_3^{2-}$) |
| Bário ($Ba^{2+}$) | Clorato ($ClO_3^-$) |
| Cádmio ($Cd^{2+}$) | Cloreto ($Cl^-$) |
| Cálcio ($Ca^{2+}$) | Cromato ($CrO_4^{2-}$) |
| Césio ($Cs^+$) | Cianeto ($CN^-$) |
| Chumbo (II) ($Pb^{2+}$) | Dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) |
| Cobalto ($Co^{2+}$) | Dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$) |
| Cromio III ou crômico ($Cr^{+3}$) | Fluoreto ($F^-$) |
| Cobre(I) ou cuproso ($Cu^+$) | Hidreto ($H^-$) |
| Cobre(II) ou cúprico ($Cu^{2+}$) | Hidrogenocarbonato ou bicarbonato ($HCO_3^-$) |
| Estanho(II) ou estanoso ($Sn^{2+}$) | Hidrogenofosfato ($HPO_4^{2-}$) |
| Estrôncio ($Sr^{2+}$) | Hidrogenossulfato ou bissulfato ($HSO_4^-$) |
| Ferro(II) ou ferroso ($Fe^{2+}$) | Iodeto ($I^-$) |
| Ferro(III) ou férrico ($Fe^{3+}$) | Nitrato ($NO_3^-$) |
| Hidrogênio ($H^+$) | Nitreto ($N^{3-}$) |
| Lítio ($Li^+$) | Nitrito ($NO_2^-$) |
| Magnésio ($Mg^{2+}$) | Óxido ($O^{2-}$) |
| Manganês ou manganoso ($Mn^{2+}$) | Permanganato ($MnO_4^-$) |
| Mercúrio(I) ou mercuroso ($Hg_2^{2+}$)* | Peróxido ($O_2^{2-}$) |
| Mercúrio(II) ou mercúrico ($Hg^{2+}$) | Sulfeto ($SO_4^{2-}$) |
| Potássio ($K^+$) | Sulfeto ($S^{2-}$) |
| Sódio ($Na^+$) | Sulfito ($SO_3^{2-}$) |
| Zinco ($Zn^{2+}$) | Tiocianato ($SCN^-$) |

* O mercúrio (I) existe como um par de átomos conforme indicado.

Os metais de não transição como o estanho (Sn) e o chumbo (Pb) também podem formar mais de um tipo de cátion.

ferroso e o íon férrico como ferro(II) e ferro(III), respectivamente: o cloreto ferroso é cloreto de ferro(II); e o cloreto férrico é chamado cloreto de ferro(III). Mantendo a prática moderna, usaremos o sistema de Stock na nomenclatura de compostos neste livro.

Os Exemplos 2.5 e 2.6 ilustram como nomear os compostos iônicos e escrever as suas fórmulas com base nas informações dadas na Figura 2.11 e nos Tabelas 2.2 e 2.3.

## Exemplo 2.5

Indique os nomes dos seguintes compostos: (a) $Cu(NO_3)_2$, (b) $KH_2PO_4$ e (c) $NH_4ClO_3$.

***Estratégia*** Repare que os compostos em (a) e (b) contêm átomos de metal e não metálicos, de modo que esperamos que sejam compostos iônicos. Não existem átomos de metal em (c), mas há um grupo de amônio, que tem uma carga positiva. Assim, o $NH_4ClO_3$ também é um composto iônico. A nossa referência para os nomes dos cátions e dos ânions é a Tabela 2.3. Lembre-se de que, se um átomo de metal

pode formar cátions com cargas diferentes (ver Figura 2.11), precisamos usar o sistema de Stock.

***Resolução***

(a) O íon nitrato ($NO_3^-$) tem uma carga negativa, portanto, o íon cobre deve ter duas cargas positivas. Como o cobre forma íons $Cu^+$ e $Cu^{2+}$, temos de usar o sistema de Stock e denominar o composto nitrato de cobre(II).

(b) O cátion é $K^+$ e o ânion é $H_2PO_4^-$ (dihidrogenofosfato). Como o potássio só forma íons de um tipo ($K^+$), não é preciso usar potássio(I) no nome. O composto é o dihidrogenofosfato de potássio.

(c) O cátion é $NH_4^+$ (íon amônio) e o ânion é $ClO_3^-$. O composto é o clorato de amônio.

Problemas semelhantes: 2.57(b), (e), (f).

***Exercício*** Indique os nomes dos seguintes compostos: (a) $V_2O_5$ e (b) $Li_2SO_3$.

## Exemplo 2.6

Escreva as fórmulas dos seguintes compostos: (a) nitrito de mercúrio(I), (b) sulfeto de césio e (c) fosfato de cálcio.

***Estratégia*** Consultamos a Tabela 2.3 para ver as fórmulas dos cátions e dos ânions. Lembre-se de que no sistema de Stock os numerais romanos fornecem informações sobre as cargas dos cátions.

***Resolução***

(a) O numeral romano mostra que o íon mercúrio tem a carga +1. De acordo com a Tabela 2.3, contudo, o íon mercúrio(I) é diatômico (isto é, $Hg_2^{2+}$ e o íon nitrito é $NO_2^-$ Logo, a fórmula é $Hg_2(NO_2)_2$.

Repare que os subscritos deste composto iônico não foram reduzidos à menor proporção porque o íon Hg(I) existe como um par ou dímero.

(b) Cada íon sulfeto tem duas cargas negativas e cada íon césio tem uma carga positiva (o césio está no Grupo 1, como o sódio). Logo, a fórmula é $Cs_2S$.

(c) Cada íon cálcio ($Ca^{2+}$) tem duas cargas positivas e cada íon fosfato ($PO_4^{3-}$) tem três cargas negativas. Para que a soma das cargas seja zero, temos de ajustar o número de cátions e de ânions:

$$3(+2) - 2(-3) = 0$$

Assim, a fórmula é $Ca_3(PO_4)_2$.

Problemas semelhantes: 2.59(a), (b), (d), (h), (i).

***Exercício*** Escreva as fórmulas dos seguintes compostos iônicos: (a) sulfato de rubídio e (b) hidreto de bário.

## Compostos moleculares

Ao contrário dos compostos iônicos, os compostos moleculares contêm unidades moleculares discretas. Eles são normalmente formados por elementos não metálicos (ver Figura 2.10). Muitos compostos moleculares são compostos binários. A nomenclatura de compostos binários é semelhante à nomenclatura de compostos binários iônicos. O segundo elemento da fórmula é lido primeiro, com uma terminação adequada, e depois o primeiro elemento. Vejamos alguns exemplos:

| | |
|---|---|
| HCl | cloreto de hidrogênio |
| HBr | brometo de hidrogênio |
| SiC | carbeto de silício |

**Tabela 2.4** Prefixos gregos usados na nomenclatura de compostos moleculares

| Prefixo | Significado |
|---|---|
| mono- | 1 |
| di- | 2 |
| tri- | 3 |
| tetra- | 4 |
| penta- | 5 |
| hexa- | 6 |
| hepta- | 7 |
| octa- | 8 |
| nona- | 9 |
| deca- | 10 |

É normal um par de elementos formar vários compostos diferentes. Nestes casos, evita-se a confusão na nomenclatura dos compostos ao usar prefixos gregos para indicar o número de átomos de cada elemento presente (Tabela 2.4). Considere os seguintes exemplos:

| | |
|---|---|
| $CO$ | monóxido de carbono |
| $CO_2$ | dióxido de carbono |
| $SO_2$ | dióxido de enxofre |
| $SO_3$ | trióxido de enxofre |
| $NO_2$ | dióxido de nitrogênio |
| $N_2O_4$ | tetróxido de dinitrogênio |

As regras a seguir são úteis nos nomes de compostos com prefixos:

- O prefixo "mono-" pode ser omitido para o segundo elemento. Por exemplo, $PCl_3$ é chamado tricloreto de fósforo, não tricloreto de monofósforo. Assim, a ausência de um prefixo para o segundo elemento normalmente significa que há apenas um átomo desse elemento presente na molécula.
- Nos óxidos, por vezes omite-se a terminação em "a" do prefixo. Por exemplo, $N_2O_4$ pode ser chamado tetróxido de dinitrogênio em vez de tetraóxido de dinitrogênio.

Os compostos moleculares contendo hidrogênio são exceções ao uso de prefixos gregos. Tradicionalmente, muitos destes compostos são conhecidos quer pelo seu nome comum não sistemático, quer por nomes que não indicam especificamente o número de átomos de H presentes:

| | |
|---|---|
| $B_2H_6$ | Diborano |
| $CH_4$ | Metano |
| $SiH_4$ | Silano |
| $NH_3$ | Amônia |
| $PH_3$ | Fosfina |
| $H_2O$ | Água |
| $H_2S$ | sulfeto de hidrogênio |

Compostos binários que contêm carbono e hidrogênio são compostos orgânicos, portanto, não seguem as mesmas convenções de nomenclatura. Vamos discutir a nomenclatura de compostos orgânicos no Capítulo 24.

Repare que mesmo a ordem de escrita dos elementos na fórmula de compostos de hidrogênio é irregular. Na água e no sulfeto de hidrogênio, o H é escrito primeiro, enquanto nos outros compostos ele aparece no fim.

Escrever as fórmulas de compostos moleculares é, em geral, simples. Assim, o nome trifluoreto de arsênio significa que há um átomo de As e três átomos de F em cada molécula, e a fórmula molecular é $AsF_3$. Repare que a ordem dos elementos na fórmula é inversa da do nome.

## Exemplo 2.7

Indique o nome dos seguintes compostos: (a) $SiCl_4$ e (b) $P_4O_{10}$.

***Estratégia*** Recorremos à Tabela 2.4 para ver os prefixos. Em (a) há apenas um átomo de Si e, por isso, não usamos o prefixo "mono."

***Solução*** (a) Como há quatro átomos de cloro, o composto é o tetracloreto de silício. (b) Há quatro átomos de fósforo e dez átomos de oxigênio, logo, o composto é o decóxido de tetrafósforo. Repare que se omitiu o "a" de "deca".

Problemas semelhantes: 2.57(c), (i), (j).

***Exercício*** Escreva as fórmulas químicas dos seguintes compostos moleculares: (a) $NF_3$ e (b) $Cl_2O_7$.

## Exemplo 2.8

Escreva as fórmulas químicas dos seguintes compostos moleculares: (a) dissulfeto de carbono e (b) hexabrometo de dissilício.

***Estratégia*** Aqui é preciso converter prefixos em números de átomos (ver Tabela 2.4). Como não há um prefixo para o carbono em (a), isso significa que existe apenas um átomo de carbono presente.

***Resolução*** (a) Como há dois átomos de enxofre e um átomo de carbono presentes, a fórmula é $CS_2$.

(b) Há dois átomos de silício e seis átomos de bromo, portanto, a fórmula é $Si_2Br_6$.

**Problemas semelhantes: 2.59(g), (j).**

***Exercício*** Escreva as fórmulas químicas dos seguintes compostos moleculares: (a) tetrafluoreto de enxofre e (b) pentóxido de dinitrogênio.

A Figura 2.14 resume as etapas de atribuição do nome dos compostos iônicos e dos compostos moleculares.

Composto

Iônico

Cátion: metal ou $NH_4^+$
Ânion: monoatômico ou poliatômico

Cátion tem apenas uma carga

- Cátions de metais alcalinos
- Cátions de metais alcalino-terrosos
- $Ag^+$, $Al^{3+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$

Atribuindo um nome

- Nomeie o ânion primeiro
- Se o ânion for monoatômico, acrescente "-eto" ao nome do elemento quando for pertinente
- Se o ânion for poliatômico, use o nome do ânion (veja a Tabela 2.3)

Cátion pode apresentar mais de uma carga

- Cátions de outros metais

Atribuindo um nome

- Nomeie o ânion primeiro
- Especifique a carga do cátion metálico com um numeral romano entre parênteses
- Se o ânion for monoatômico, acrescente "-eto" ao nome do elemento quando for pertinente
- Se o ânion for poliatômico, use o nome do ânion (veja a Tabela 2.3)

Molecular

- Compostos binários de não metais

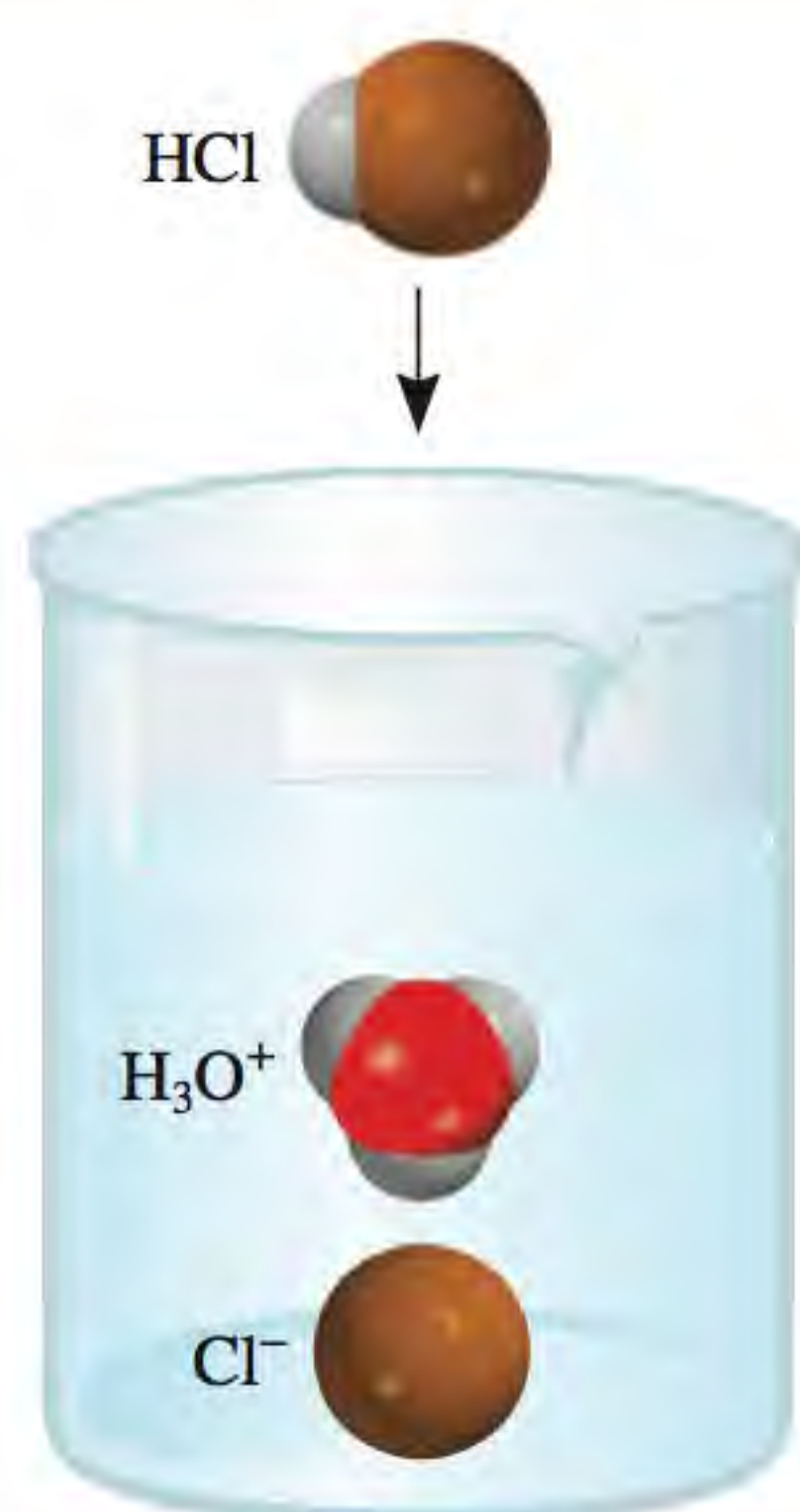
Atribuindo um nome

- Use prefixos para os dois elementos (O prefixo "mono-" é em geral omitido para o segundo elemento)
- Acrescente "-eto" ao nome do primeiro elemento quando for pertinente

**Figura 2.14** Fluxograma para atribuir nomes aos compostos iônicos e aos compostos moleculares.

HCl

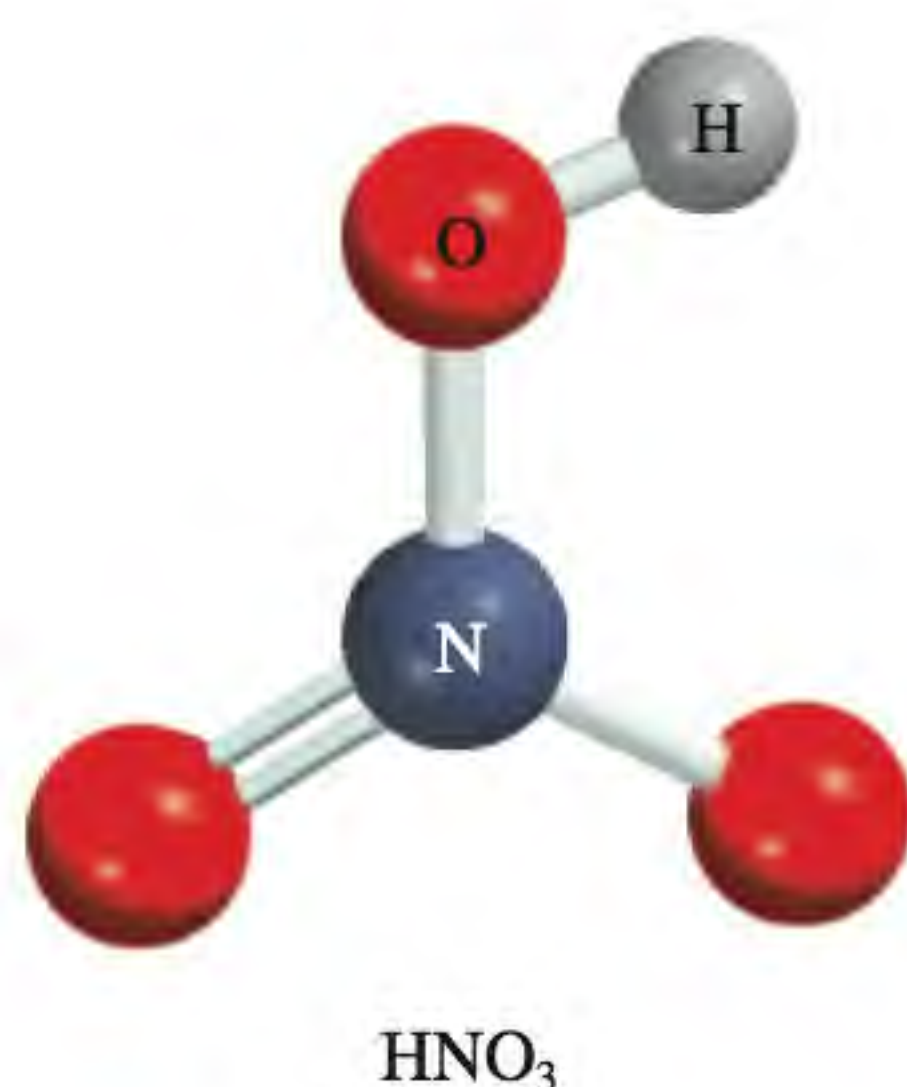
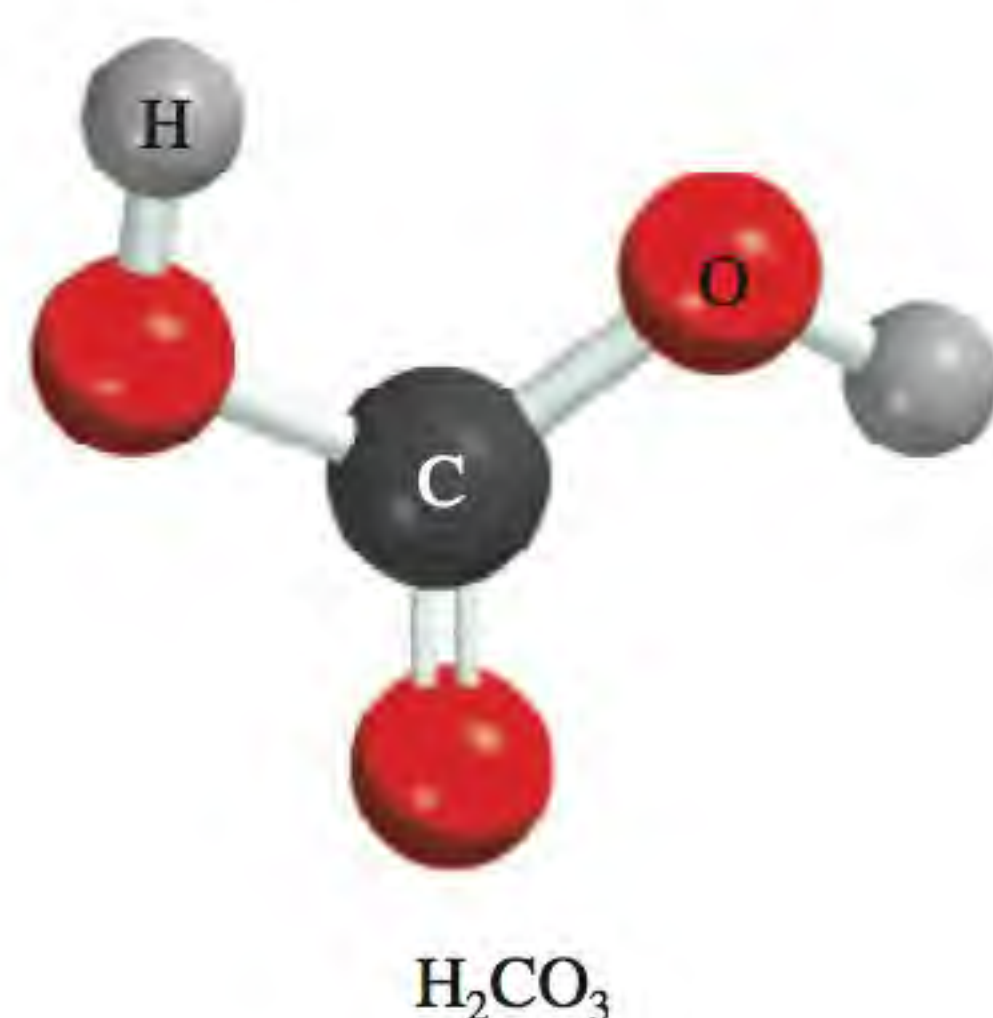
$H_3O^+$

$Cl^-$

Quando dissolvida em água, a molécula de HCl é convertida nos íons $H^+$ e $Cl^-$. O íon $H^+$ está associado com uma ou mais moléculas de água e é normalmente representado como $H_3O^+$.

H O C O

$H_2CO_3$

H O N

$HNO_3$

Note que todos estes ácidos existem como compostos moleculares na fase gasosa.

## Ácidos e bases

### Atribuir nomes aos ácidos

Um ***ácido*** pode ser descrito como uma *substância que libera íons de hidrogênio ($H^+$) quando dissolvida em água.* ($H^+$ é equivalente a um próton e é muitas vezes referido dessa forma.) As fórmulas dos ácidos contêm um ou mais átomos de hidrogênio e um grupo aniônico. Os ânions cujo nome termina em "-eto" formam ácidos com uma terminação em "-ico", como mostra a Tabela 2.5. Em alguns casos parece haver dois nomes para a mesma fórmula química.

HCl cloreto de hidrogênio
HCl ácido clorídrico

O nome atribuído ao composto depende do seu estado físico. No estado gasoso ou no estado líquido puro, HCl é um composto molecular chamado cloreto de hidrogênio. Quando se encontra dissolvido em água, as moléculas dividem-se em íons $H^+$ e $Cl^-$; neste estado, a substância é chamada de ácido clorídrico.

Os ***oxiácidos*** são ácidos que *contêm hidrogênio, oxigênio e outro elemento.* As fórmulas dos oxiácidos são escritas normalmente com o H primeiro, seguido do elemento central e depois do oxigênio. Usamos os cinco ácidos comuns a seguir como as nossas referências para atribuir nomes a oxiácidos:

$H_2CO_3$ ácido carbônico
$HClO_3$ ácido clórico
$HNO_3$ ácido nítrico
$H_3PO_4$ ácido fosfórico
$H_2SO_4$ ácido sulfúrico

Muitas vezes dois ou mais oxiácidos podem ter o mesmo elemento central, mas um número diferente de átomos de oxigênio. Começando com os nossos oxiácidos referidos cujos nomes terminam em "-ico", usamos as seguintes regras para dar nome a estes compostos:

1. A adição de um átomo de oxigênio ao ácido "-ico": o ácido é chamado ácido "per ...-ico". Assim, acrescentar um átomo de O a $HClO_3$ transforma o ácido clórico em ácido perclórico, $HClO_4$.
2. A remoção de um átomo de O do ácido "-ico": o ácido é chamado ácido "-oso". Assim, o ácido nítrico, $HNO_3$, torna-se ácido nitroso, $HNO_2$.
3. A remoção de dois átomos de O do ácido "-ico": o ácido é chamado ácido "hipo ...-oso". Assim, quando $HBrO_3$ é convertido em HBrO, o ácido é chamado ácido hipobromoso.

**Tabela 2.5** Alguns ácidos simples

| Ânion | Ácido correspondente |
|---|---|
| $F^-$ (fluoreto) | HF (ácido fluorídrico) |
| $Cl^-$ (cloreto) | HCl (ácido clorídrico) |
| $Br^-$ (brometo) | HBr (ácido bromídrico) |
| $I^-$ (iodeto) | HI (ácido iodídrico) |
| $CN^-$ (cianeto) | HCN (ácido cianídrico) |
| $S^{2-}$ (sulfeto) | $H_2S$ (ácido sulfídrico) |

Oxiácido — Renovação de todos os íons $H^+$ → Oxiânion

| Oxiácido | Oxiânion |
|---|---|
| Ácido per– –ico | per– –ato |
| ↑ +[O] | |
| Ácido de referência "–ico" | –ato |
| ↓ –[O] | |
| ácido "–oso" | –ito |
| ↓ –[O] | |
| ácido hipo– –oso | hipo– –ito |

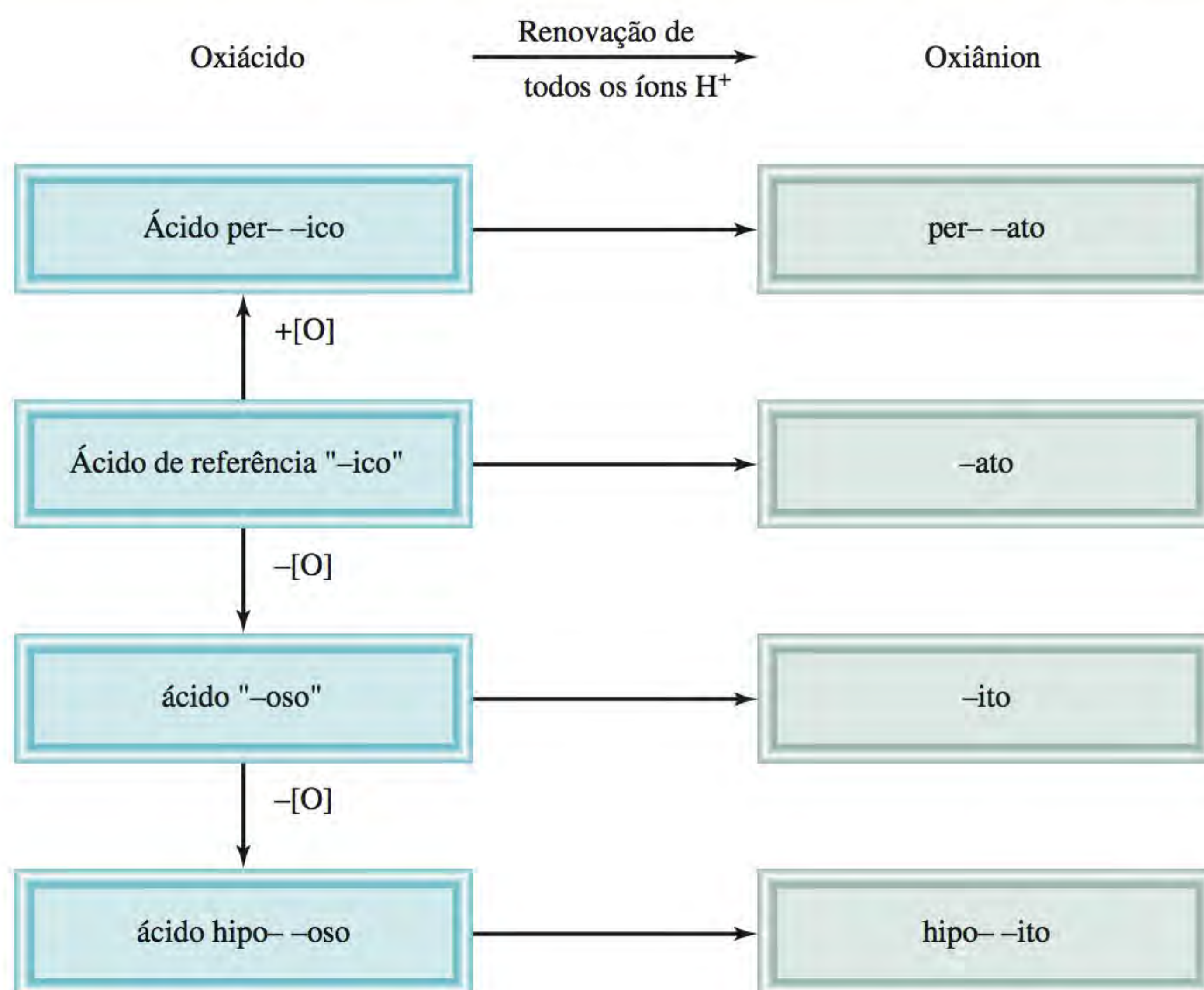



**Figura 2.15** Dando nomes a oxiácidos e a oxiânions.

As regras para dar nomes a ***oxiânions***, os ânions dos oxiácidos, são as seguintes:

1. Quando todos os íons H são removidos do ácido "-ico", o nome do ânion termina em "-ato". Por exemplo, o ânion $CO_3^{2-}$ derivado de $H_2CO_3$ é chamado carbonato.
2. Quando todos os íons H são removidos do ácido "-oso", o nome do ânion termina em "-ito". Assim, o ânion $ClO_2^-$ derivado de $HClO_2$ é chamado clorito.
3. Os nomes dos ânions em que um ou mais mas não todos os íons hidrogênio foram removidos devem indicar o número de íons H presentes. Por exemplo, considere os ânions derivados do ácido fosfórico:

| | |
|---|---|
| $H_3PO_4$ | ácido fosfórico |
| $H_2PO_4^-$ | dihidrogenofosfato |
| $HPO_4^{2-}$ | hidrogenofosfato |
| $PO_4^{3-}$ | fosfato |



$H_3PO_4$

Repare que normalmente omitimos o prefixo "mono-" quando há apenas um H no ânion. A Figura 2.15 resume a nomenclatura dos oxiácidos e dos oxiânions e a Tabela 2.6 apresenta os nomes dos oxiácidos e oxiânions que contêm cloro.

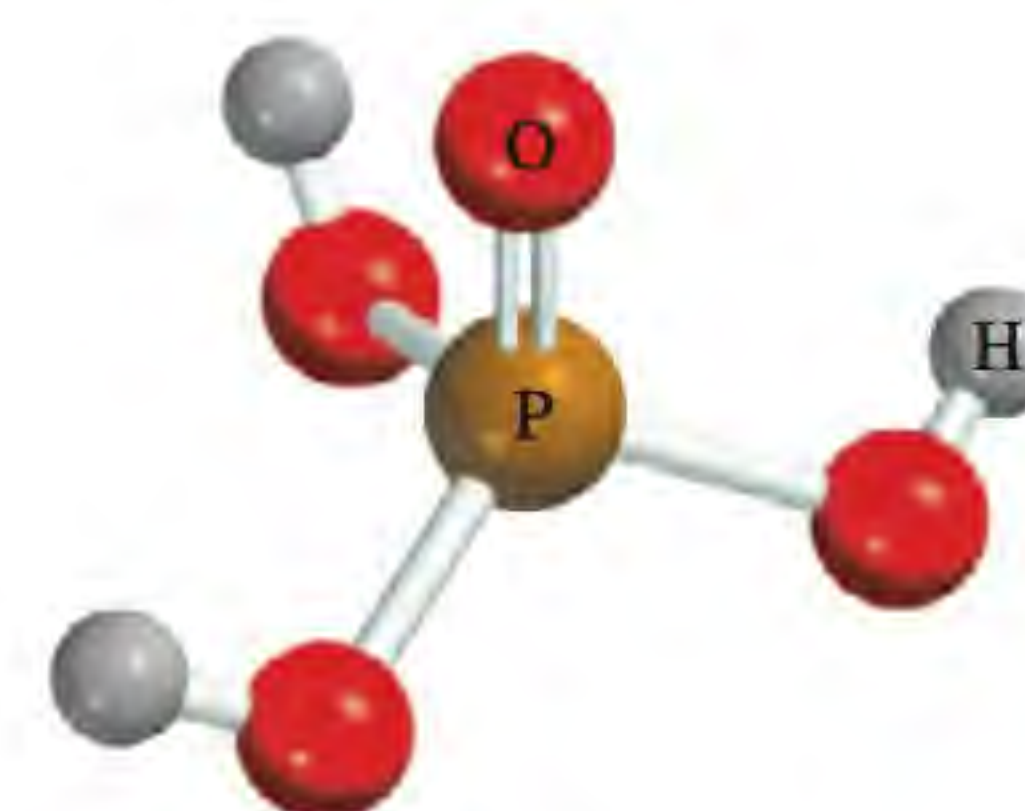



**Tabela 2.6** Nomes de oxiácidos e de oxiânions que contêm cloro

| Ácido | Ânion |
|---|---|
| $HClO_4$ (ácido perclórico) | $ClO_4^-$ (perclorato) |
| $HClO_3$ (ácido clórico) | $ClO_3^-$ (clorato) |
| $HClO_2$ (ácido cloroso) | $ClO_2^-$ (clorito) |
| $HClO$ (ácido hipocloroso) | $ClO^-$ (hipoclorito) |

Veja a nomenclatura de alguns oxiácidos e oxiânions no Exemplo 2.9.

## Exemplo 1.2

Diga os nomes do oxiácido e do oxiânion a seguir: (a) $H_3PO_3$ e (b) $IO_4^-$.

***Estratégia*** Para atribuir um nome ao ácido em (a), identificamos primeiro o ácido de referência, cujo nome termina com "ico", como se vê na Figura 2.15. Em (b) precisamos converter o ânion para o seu ácido de origem apresentado na Tabela 2.6.

***Resolução*** (a) Começamos com o ácido de referência, o ácido fosfórico ($H_3PO_4$). Como $H_3PO_3$ tem menos um átomo de O, ele é chamado de ácido fosforoso.

(b) O ácido de origem é $HIO_4$. Como o ácido tem mais um átomo de O do que o nosso ácido de referência, o ácido iódico ($HIO_3$), ele é chamado de ácido periódico. Logo, o ânion derivado de $HIO_4$ chama-se periodato.

Problemas semelhantes: 2.58(f).

***Exercício*** Indique o nome do oxiácido e do oxiânion a seguir: (a) HBrO e (b) $HSO_4^-$.

### Atribuir nomes a bases

Uma ***base*** pode ser descrita como *uma substância que cede íons hidróxido ($OH^-$) quando dissolvida em água.* Alguns exemplos são:

| | |
|---|---|
| NaOH | hidróxido de sódio |
| KOH | hidróxido de potássio |
| $Ba(OH)_2$ | hidróxido de bário |

A amônia ($NH_3$), um composto molecular no estado gasoso ou no estado líquido puro, também é classificada como uma base comum. À primeira vista pode parecer uma exceção à definição de base. Mas repare que desde que uma substância *produza* íons de hidróxido quando dissolvida em água, ela não necessita conter íons de hidróxido na sua estrutura para ser considerada uma base. De fato, quando a amônia se dissolve em água, ela reage parcialmente com a água para produzir íons $NH_4^+$ e $OH^-$. Assim, ela é devidamente classificada como uma base.

## Hidratos

Os ***hidratos*** são *compostos que têm um número específico de moléculas de água ligadas a si.* Por exemplo, no seu estado normal, cada unidade de sulfato de cobre (II) tem cinco moléculas de água a ela associadas. O nome sistemático para este composto é sulfato de cobre penta-hidratado e a sua fórmula pode ser escrita como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As moléculas de água podem ser retiradas por aquecimento. Quando isso acontece, o composto resultante é $CuSO_4$, que é por vezes chamado de sulfato de cobre *anidro*; "anidro" significa que o composto já não tem moléculas de água a ele associadas (Figura 2.16). Alguns exemplos de hidratos são:

| | |
|---|---|
| $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | di-hidratado cloreto de bário |
| $LiCl \cdot H_2O$ | mono-hidratado cloreto de lítio |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | hepta-hidratado sulfato de magnésio |
| $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | tetra-hidratado de nitrato de estrôncio |

## Compostos inorgânicos familiares

Alguns compostos são mais conhecidos pelos seus nomes comuns do que pelos nomes químicos sistemáticos. Alguns exemplos familiares estão na Tabela 2.7.

**Figura 2.16** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (esquerda) é azul; $CuSO_4$ (direita) é branco.

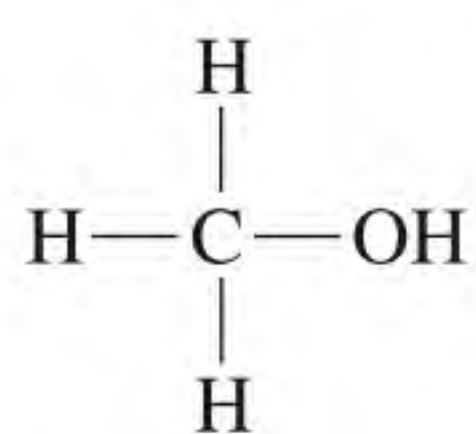
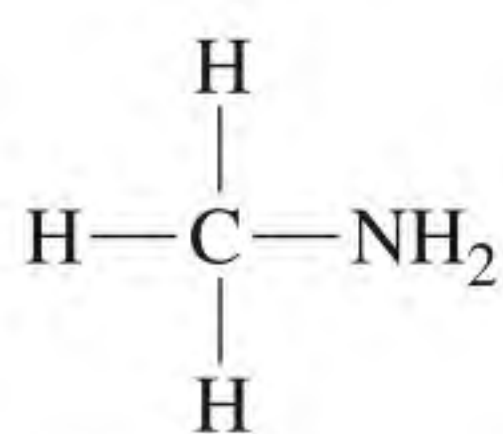
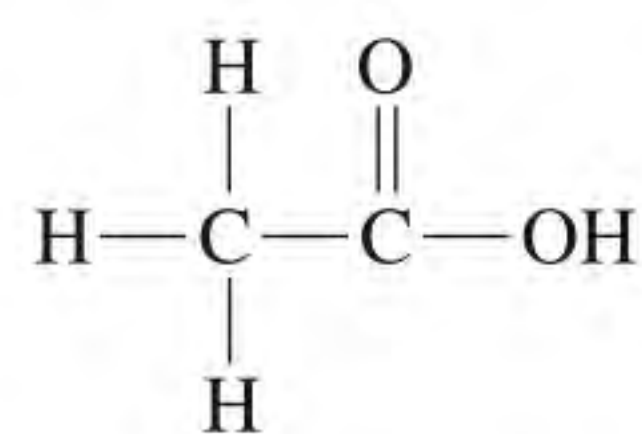
**Tabela 2.7** Nomes comuns e sistemáticos de alguns compostos

| Fórmula | Nome comum | Nome sistemático |
|---|---|---|
| $H_2O$ | Água | Monóxido de dihidrogênio |
| $NH_3$ | Amônia | Nitreto de trihidrogênio |
| $CO_2$ | Gelo seco | Dióxido de carbono sólido |
| NaCl | Sal de cozinha | Cloreto de sódio |
| $N_2O$ | Gás do riso | Monóxido de dinitrogênio |
| $CaCO_3$ | Mármore, giz | Carbonato de cálcio |
| CaO | Cal viva | Óxido de cálcio |
| $Ca(OH)_2$ | Cal apagada | Hidróxido de cálcio |
| $NaHCO_3$ | Fermento | Hidrogenocarbonato de sódio |
| $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | Soda das lavadeiras | Deca-hidratado carbonato de sódio |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | Sal de Epsom | Hepta-hidratado de sulfato de magnésio |
| $Mg(OH)_2$ | Leite de magnésia | Hidróxido de magnésio |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Gesso | Di-hidratado sulfato de cálcio |

## 2.8 Introdução aos compostos orgânicos

Os compostos orgânicos mais simples são os *hidrocarbonetos*, os quais contêm apenas carbono e átomos de hidrogênio. Os hidrocarbonetos são usados como combustíveis para o aquecimento doméstico e industrial, para a geração de eletricidade e alimentação de motores de combustão interna, e como matérias-primas para a indústria química. Uma classe de hidrocarbonetos é chamada de *alcanos*. A Tabela 2.8 mostra os nomes, as fórmulas e os modelos moleculares dos primeiros 10 alcanos de *cadeia linear*, nos quais as cadeias de carbono não têm ramificações. Note que todos os nomes terminam com "ano". Começando com $C_5H_{12}$, usamos os prefixos gregos da Tabela 2.4 para indicar o número presente de átomos de carbono.

A química dos compostos orgânicos é determinada pelos *grupos funcionais*, que consistem em um ou em vários átomos ligados de uma maneira específica. Por exemplo, quando um átomo de H no metano é substituído por um grupo hidroxila (—OH), um grupo amina (—$NH_2$) e um grupo carboxila (—COOH), são geradas as seguintes moléculas:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \quad O \\ | \quad \| \\ H-C-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

Metanol — Metilamina — Ácido acético

$CH_3OH$

$CH_3NH_2$

$CH_3COOH$

**Tabela 2.8** Os dez primeiros alcanos de cadeia linear

| Nome | Fórmula | Modelo molecular |
|---|---|---|
| Metano | $CH_4$ | |
| Etano | $C_2H_6$ | |
| Propano | $C_3H_8$ | |
| Butano | $C_4H_{10}$ | |
| Pentano | $C_5H_{12}$ | |
| Hexano | $C_6H_{14}$ | |
| Heptano | $C_7H_{16}$ | |
| Octano | $C_8H_{18}$ | |
| Nonano | $C_9H_{20}$ | |
| Decano | $C_{10}H_{22}$ | |

As propriedades químicas destas moléculas podem ser previstas com base na reatividade dos grupos funcionais. Embora a nomenclatura das principais classes de compostos orgânicos e as suas propriedades em termos de grupos funcionais não sejam discutidas até o Capítulo 24, ao longo deste livro utilizaremos frequentemente compostos orgânicos como exemplos para ilustrar ligações químicas, reações ácido-base e outras propriedades.

### *Revisão de conceitos*

Quantas moléculas diferentes você consegue gerar ao substituir um átomo de H por um grupo hidroxila (—OH) no butano (ver Tabela 2.8)?

## Equações-chave

número de massa = número de prótons + número de nêutrons
= número atômico + número de nêutrons (2.1)

## Resumo de fatos e conceitos

1. A química moderna começou com a teoria atômica de Dalton, que afirma que toda a matéria é composta de partículas minúsculas e indivisíveis chamadas de átomos; que todos os átomos do mesmo elemento são idênticos; que os compostos contêm átomos de elementos diferentes, combinados na razão de números inteiros; e que os átomos não são criados nem destruídos nas reações químicas (lei da conservação da massa).
2. Os átomos dos elementos constituintes de um determinado composto estão combinados sempre nas mesmas proporções de massa (lei das proporções definidas). Quando dois elementos podem se combinar para formar mais de um tipo de composto, as massas de um elemento combinadas com uma dada massa do outro elemento estão na razão de números inteiros pequenos (lei das proporções múltiplas).
3. Um átomo consiste em um núcleo central muito denso contendo prótons e nêutrons, com elétrons em movimento em torno do núcleo a uma distância relativamente grande.
4. Os prótons têm carga positiva, os nêutrons não têm carga e os elétrons têm carga negativa. Os prótons e os nêutrons têm aproximadamente a mesma massa, que é cerca de 1840 vezes maior do que a massa de um elétron.
5. O número atômico de um elemento é o número de prótons no núcleo de um átomo desse elemento; ele determina a identidade do elemento. O número de massa é a soma do número de prótons e de nêutrons no núcleo.
6. Isótopos são átomos do mesmo elemento com o mesmo número de prótons mas com número diferente de nêutrons.
7. As fórmulas químicas combinam os símbolos dos elementos constituintes com índices numéricos inteiros para mostrar o tipo e o número de átomos contidos na menor unidade de um composto.
8. A fórmula molecular contém o número específico e o tipo de átomos combinados em cada molécula de um composto. A fórmula empírica mostra os quocientes mais simples dos átomos combinados na molécula.
9. Os compostos químicos ou são compostos moleculares (em que as menores unidades são moléculas individuais e discretas) ou são compostos iônicos constituídos por cátions e ânions.
10. O nome de muitos compostos inorgânicos pode ser deduzido de um conjunto de regras simples, com as fórmulas sendo escritas a partir dos nomes dos compostos.
11. Os compostos orgânicos contêm carbono e elementos como o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio. Os hidrocarbonetos são os compostos orgânicos mais simples.

## Palavras-chave

# Questões e problemas

## Estrutura do átomo

### *Questões de revisão*

**2.1** Defina os seguintes termos: (a) partícula $\alpha$, (b) partícula $\beta$, (c) raio $\gamma$, (d) raios X.

**2.2** Quais são os tipos de radiação emitida pelos elementos radioativos?

**2.3** Compare as propriedades de partículas $\alpha$, raios catódicos, prótons, nêutrons e elétrons.

**2.4** O que se entende por "partícula fundamental"?

**2.5** Descreva as contribuições dos seguintes cientistas para o nosso conhecimento da estrutura atômica: J. J. Thomson, R. A. Millikan, Ernest Rutherford e James Chadwick.

**2.6** Descreva a base experimental que permite afirmar que o núcleo ocupa uma fração muito pequena do volume do átomo.

### *Problemas*

**2.7** O diâmetro de um átomo de hélio é cerca de $1 \times 10^2$ pm. Suponha que possamos alinhar átomos de hélio, lado a lado, em contato uns com os outros. Aproximadamente, quantos átomos seriam necessários para que a distância de uma ponta à outra fosse de 1 cm?

**2.8** O raio de um átomo é cerca de 10 000 vezes maior do que o do núcleo. Se um átomo fosse ampliado de modo que o raio do núcleo fosse 2,0 cm, aproximadamente o tamanho de uma bolinha de gude, qual seria o raio do átomo em milhas (1 milha = 1609 m)?

## Número atômico, número de massa e isótopos

### *Questões de revisão*

**2.9** Use o isótopo de hélio-4 para definir número atômico e número de massa. Por que o conhecimento do número atômico permite deduzir o número de elétrons presentes no átomo?

**2.10** Por que todos os átomos de um elemento têm o mesmo número atômico, embora possam ter números de massa diferentes?

**2.11** Que nome se dá a átomos do mesmo elemento com números de massa diferentes?

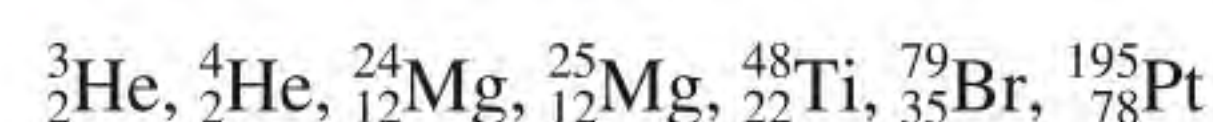
**2.12** Explique o significado de cada um dos termos no símbolo ${}^{A}_{Z}X$.

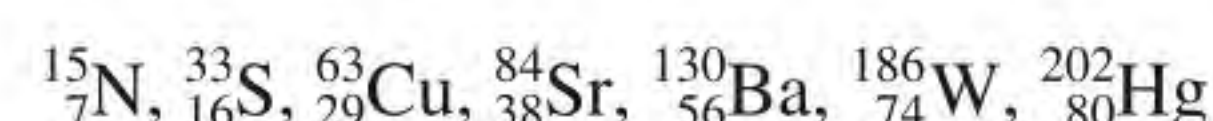
### *Problemas*

**2.13** Qual é o número de massa de um átomo de ferro que tem 28 nêutrons?

**2.14** Calcule o número de nêutrons do ${}^{239}Pu$.

**2.15** Para cada uma das seguintes espécies, determine o número de prótons e o número de nêutrons no núcleo:

$${}^{3}_{2}He,\ {}^{4}_{2}He,\ {}^{24}_{12}Mg,\ {}^{25}_{12}Mg,\ {}^{48}_{22}Ti,\ {}^{79}_{35}Br,\ {}^{195}_{78}Pt$$

**2.16** Indique o número de prótons, nêutrons e de elétrons em cada uma das seguintes espécies:

$${}^{15}_{7}N,\ {}^{33}_{16}S,\ {}^{63}_{29}Cu,\ {}^{84}_{38}Sr,\ {}^{130}_{56}Ba,\ {}^{186}_{74}W,\ {}^{202}_{80}Hg$$

**2.17** Escreva os símbolos apropriados para cada um dos seguintes isótopos: (a) $Z = 11, A = 23$; (b) $Z = 28, A = 64$.

**2.18** Escreva o símbolo apropriado para cada um dos seguintes isótopos: (a) $Z = 74, A = 186$; (b) $Z = 80, A = 201$.

## Tabela Periódica

### *Questões de revisão*

**2.19** O que é a Tabela Periódica e qual é seu significado no estudo da química?

**2.20** Indique duas diferenças entre um metal e um não metal.

**2.21** Escreva os nomes e os símbolos de quatro elementos de cada uma das seguintes categorias: (a) não metal; (b) metal; (c) semimetal.

**2.22** Defina, com dois exemplos, os seguintes termos: (a) metais alcalinos; (b) metais alcalino-terrosos; (c) halogênios; (d) gases nobres.

### *Problemas*

**2.23** Os elementos cujos nomes terminam em -io são, em geral, metálicos; o sódio é um exemplo. Identifique um não metal cujo nome também termina em -io.

**2.24** Descreva a variação das propriedades (de metais para não metais ou de não metais para metais) quando nos deslocamos (a) ao longo de um grupo e (b) ao longo da Tabela Periódica, da esquerda para a direita.

**2.25** Consulte um livro de tabelas de física e de química (pergunte ao seu professor onde encontrar um exemplar) para procurar (a) dois metais menos densos do que a água, (b) dois metais mais densos do que o mercúrio, (c) o elemento metálico mais denso, (d) o elemento não metálico mais denso que se conhece.

**2.26** Agrupe os seguintes elementos em pares com propriedades semelhantes: K, F, P, Na, Cl e N.

## Moléculas e íons

### *Questões de revisão*

**2.27** Qual é a diferença entre um átomo e uma molécula?

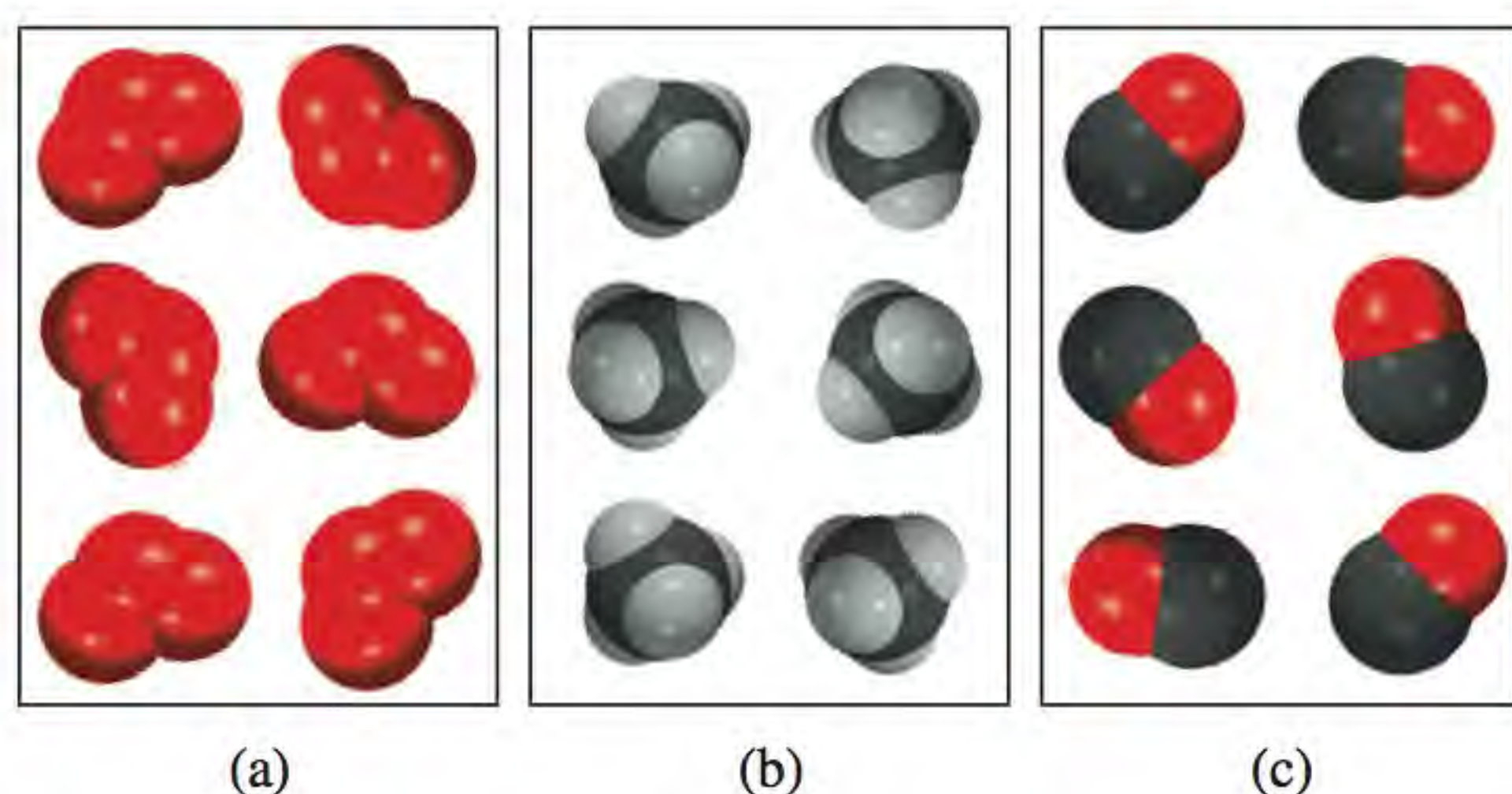
**2.28** O que são alótropos? Dê um exemplo. Como se distinguem os alótropos de isótopos?

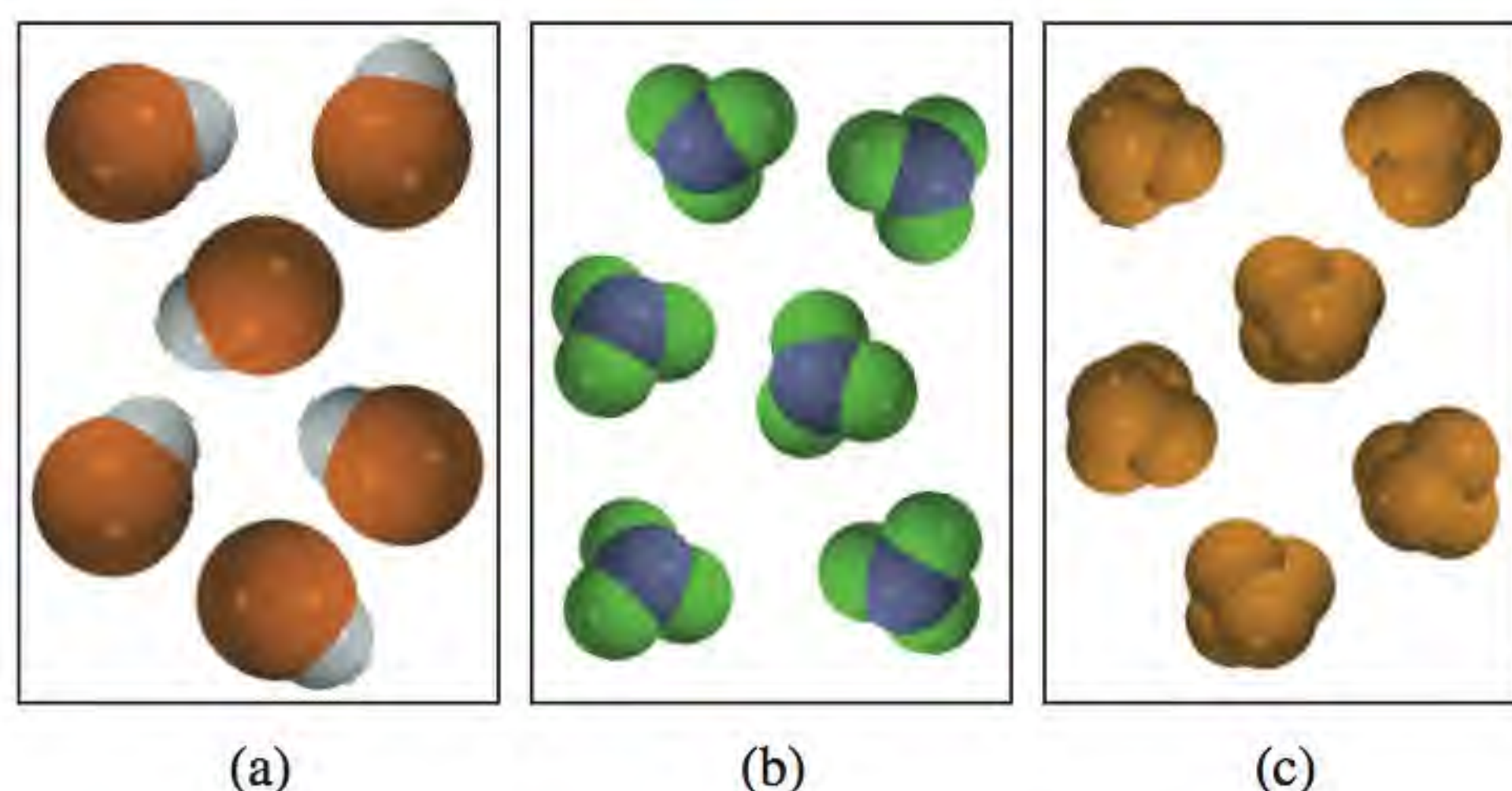
**2.29** Descreva os dois modelos moleculares geralmente usados.

**2.30** Dê um exemplo de: (a) cátion monoatômico, (b) ânion monoatômico, (c) cátion poliatômico, (d) ânion poliatômico.

### *Problemas*

**2.31** Qual dos seguintes diagramas representa moléculas diatômicas, moléculas poliatômicas, moléculas que não são compostos, moléculas que são compostos, ou uma forma elementar de substância?

(a) (b) (c)

**2.32** Qual dos seguintes diagramas representa moléculas diatômicas, moléculas poliatômicas, moléculas que não são compostos, ou uma forma elementar de substância?

(a) (b) (c)

**2.33** Identifique como elementos ou compostos: $NH_3$, $N_2$, $S_8$, NO, CO, $CO_2$, $H_2$, $SO_2$.

**2.34** Dê dois exemplos de cada: (a) uma molécula diatômica contendo átomos do mesmo elemento, (b) uma molécula diatômica contendo átomos de elementos diferentes, (c) uma molécula poliatômica contendo átomos do mesmo elemento, (d) uma molécula poliatômica contendo átomos de elementos diferentes.

**2.35** Indique o número de prótons e de elétrons em cada um dos seguintes íons: $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $I^-$, $F^-$, $S^{2-}$, $O^{2-}$, $N^{3-}$.

**2.36** Indique o número de prótons e de elétrons em cada um dos seguintes íons: $K^+$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Br^-$, $Mn^{2+}$, $C^{4-}$, $Cu^{2+}$.

## Fórmulas químicas

### *Questões de revisão*

**2.37** O que uma fórmula química representa? Qual é a razão dos átomos nas seguintes fórmulas moleculares? (a) NO, (b) $NCl_3$, (c) $N_2O_4$, (d) $P_4O_6$.

**2.38** Defina fórmula molecular e fórmula empírica. Quais são as semelhanças e as diferenças entre a fórmula empírica e a fórmula molecular de um composto?

**2.39** Dê um exemplo de um caso em que duas moléculas têm fórmulas moleculares diferentes, mas a mesma fórmula empírica.

**2.40** O que significa $P_4$? No que difere de 4P?

**2.41** O que é um composto iônico? Como a neutralidade elétrica é mantida em um composto iônico?

**2.42** Explique por que as fórmulas dos compostos iônicos são iguais às suas fórmulas empíricas.

### *Problemas*

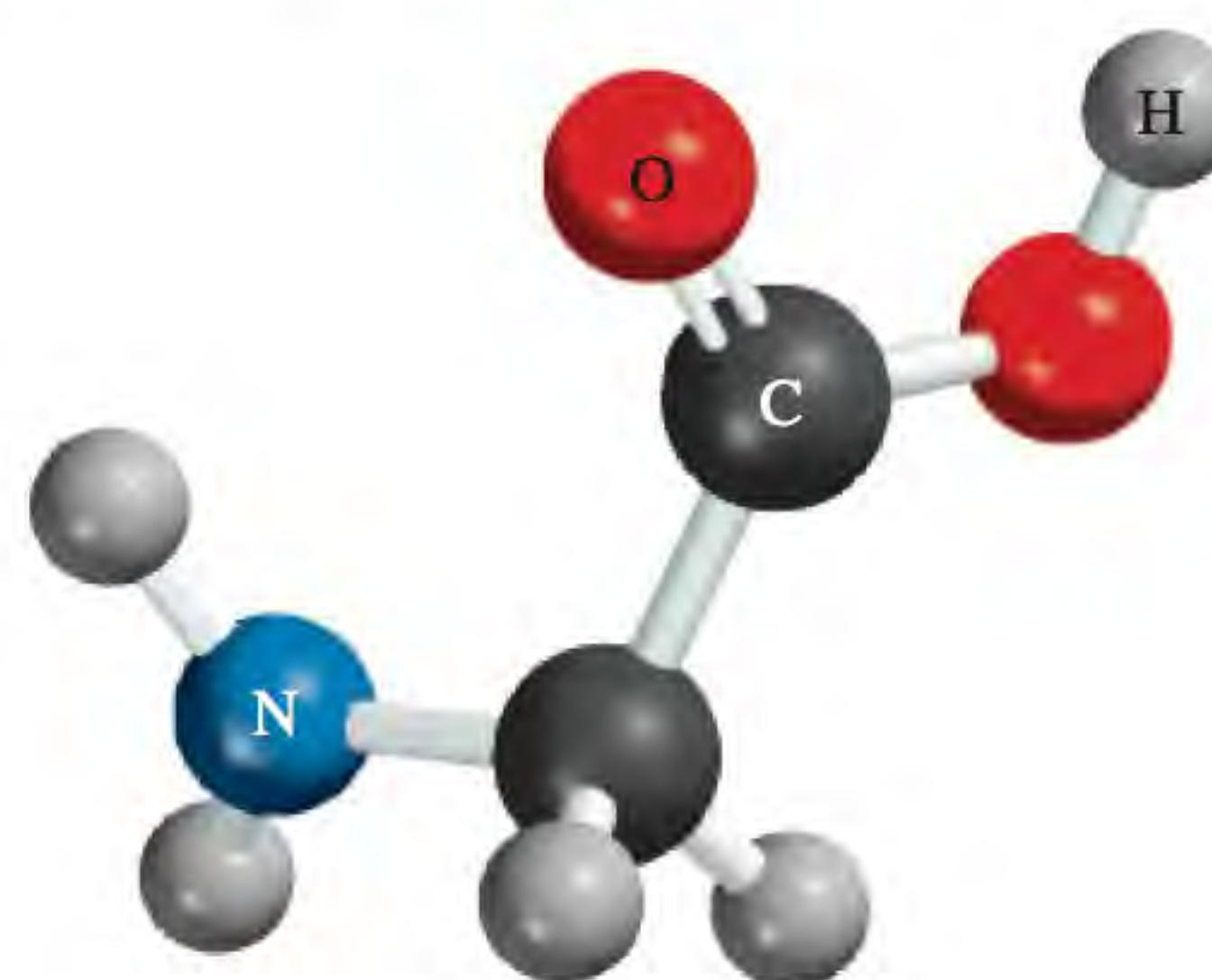
**2.43** Escreva as fórmulas dos seguintes compostos iônicos: (a) óxido de sódio, (b) sulfeto de ferro (contendo o íon $Fe^{2+}$), (c) sulfato de cobalto (contendo os íons $Co^{3+}$ e $SO_4^{2-}$ e (d) fluoreto de bário. (*Sugestão:* Ver Figura 2.11.)

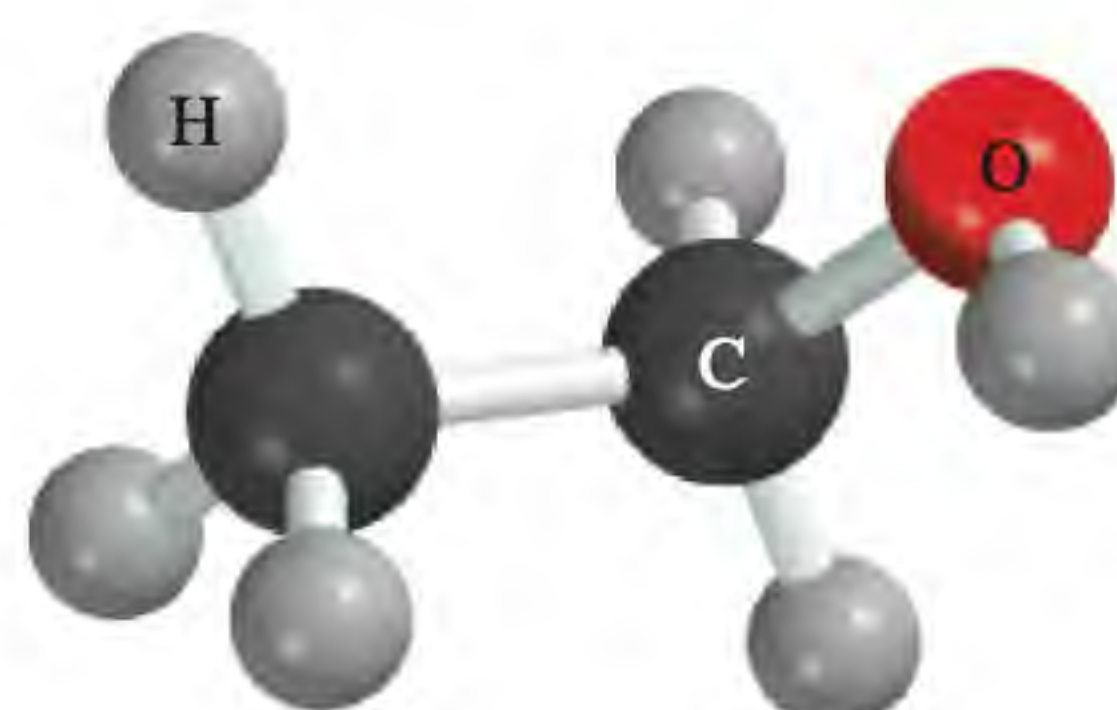
**2.44** Escreva as fórmulas dos seguintes compostos iônicos: (a) brometo de cobre (contendo o íon $Cu^+$), (b) óxido de manganês (contendo o íon $Mn^{3+}$), (c) iodeto de mercúrio (contendo o íon $Hg_2^{2+}$ e (d) fosfato de magnésio (contendo o íon $PO_4^{3-}$ (*Sugestão:* Ver Figura 2.11.)

**2.45** Quais são as fórmulas empíricas dos seguintes compostos? (a) $C_2N_2$, (b) $C_6H_6$, (c) $C_9H_{20}$, (d) $P_4O_{10}$, (e) $B_2H_6$.

**2.46** Quais são as fórmulas empíricas dos seguintes compostos? (a) $Al_2Br_6$, (b) $Na_2S_2O_4$, (c) $N_2O_5$, (d) $K_2Cr_2O_7$.

**2.47** Escreva a fórmula molecular da glicina, um aminoácido presente em proteínas.

O H C N

**2.48** Escreva a fórmula molecular do etanol.

H O C

**2.49** Quais destes compostos são provavelmente iônicos? E quais são provavelmente moleculares? $SiCl_4$, LiF, $BaCl_2$, $B_2H_6$, KCl, $C_2H_4$.

**2.50** Quais destes compostos são provavelmente iônicos? E quais são provavelmente moleculares? $CH_4$, NaBr, $BaF_2$, $CCl_4$, ICl, CsCl, $NF_3$.

## Nomenclatura de compostos inorgânicos

### *Questões de revisão*

**2.51** Qual é a diferença entre compostos orgânicos e compostos inorgânicos?

**2.52** Quais são as quatro grandes categorias de compostos inorgânicos?

**2.53** Dê um exemplo de um composto binário e de um composto ternário.

**2.54** Em que consiste o sistema de Stock? Quais são as suas vantagens em relação ao antigo sistema de designação de cátions?

**2.55** Explique por que a fórmula HCl pode representar dois sistemas químicos diferentes.

**2.56** Defina os seguintes termos: ácidos, bases, oxiácidos, oxiânions e hidratos.

### *Problemas*

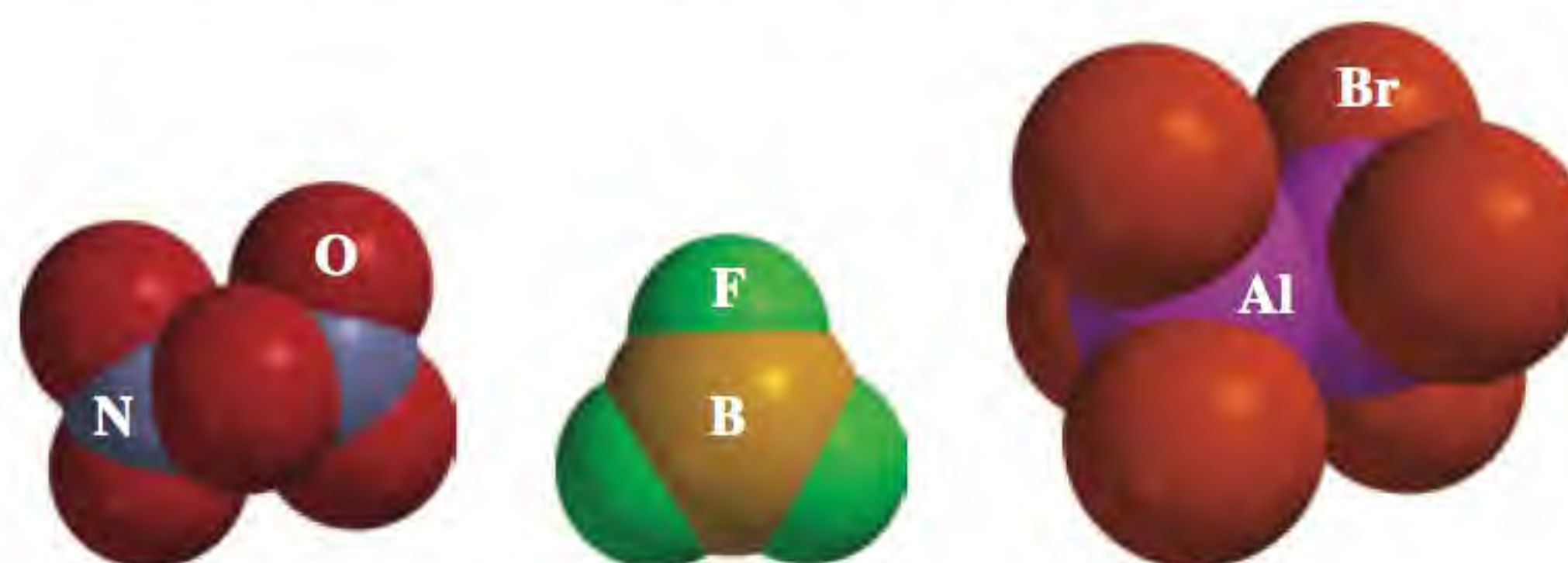
**2.57** Indique o nome dos seguintes compostos: (a) $Na_2CrO_4$, (b) $K_2HPO_4$, (c) HBr (gasoso), (d) HBr (em água), (e) $Li_2CO_3$, (f) $K_2Cr_2O_7$, (g) $NH_4NO_2$, (h) $PF_3$, (i) $PF_5$, (j) $P_4O_6$, (k) $CdI_2$, (l) $SrSO_4$, (m) $Al(OH)_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$.

**2.58** Indique o nome dos seguintes compostos: (a) KClO, (b) $Ag_2CO_3$, (c) $FeCl_2$, (d) $KMnO_4$, (e) $CsClO_3$, (f) HIO, (g) FeO, (h) $Fe_2O_3$, (i) $TiCl_4$, (j) NaH, (k) $Li_3N$, (l) $Na_2O$, (m) $Na_2O_2$, (n) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

**2.59** Escreva as fórmulas dos seguintes compostos: (a) nitrito de rubídio, (b) sulfeto de potássio, (c) hidrogenossulfureto de sódio, (d) fosfato de magnésio, (e) hidrogenosulfeto de cálcio, (f) dihidrogenofosfato de potássio, (g) heptafluoreto de iodo, (h) sulfato de amônio, (i) perclorato de prata, (j) tricloreto de boro.

**2.60** Escreva as fórmulas dos seguintes compostos: (a) cianeto de cobre(I), (b) cloreto de estrôncio, (c) ácido perbrômico, (d) ácido iodídrico, (e) fosfato de dissódio e amônio, (f) carbonato de chumbo(II), (g) fluoreto de estanho(II), (h) decassulfeto de tetrafósforo, (i) óxido de mercúrio(II), (j) iodeto de mercúrio(I), (k) hexafluoreto de selênio.

**2.61** O enxofre (S) e o flúor (F) formam vários compostos diferentes. Um deles, o $SF_6$, contém 3,55 g de F por grama de S. Utilize a lei das proporções múltiplas para determinar *n*, que representa o número de átomos de F em $SF_n$, dado que ele contém 2,37 g de F por grama de S.

**2.62** Atribua um nome a cada um dos seguintes compostos.

**2.63** Combine as seguintes espécies que contêm o mesmo número de elétrons: Ar, $Sn^{4+}$, $F^-$, $Fe^{3+}$, $P^{3-}$, V, $Ag^+$, $N^{3-}$.

**2.64** Escreva os símbolos corretos dos átomos que contêm: (a) 25 prótons, 25 elétrons e 27 nêutrons, (b) 10 prótons, 10 elétrons e 12 nêutrons, (c) 47 prótons, 47 elétrons e 60 nêutrons; (d) 53 prótons, 53 elétrons e 74 nêutrons, (e) 94 prótons, 94 elétrons e 145 nêutrons.

## Problemas adicionais

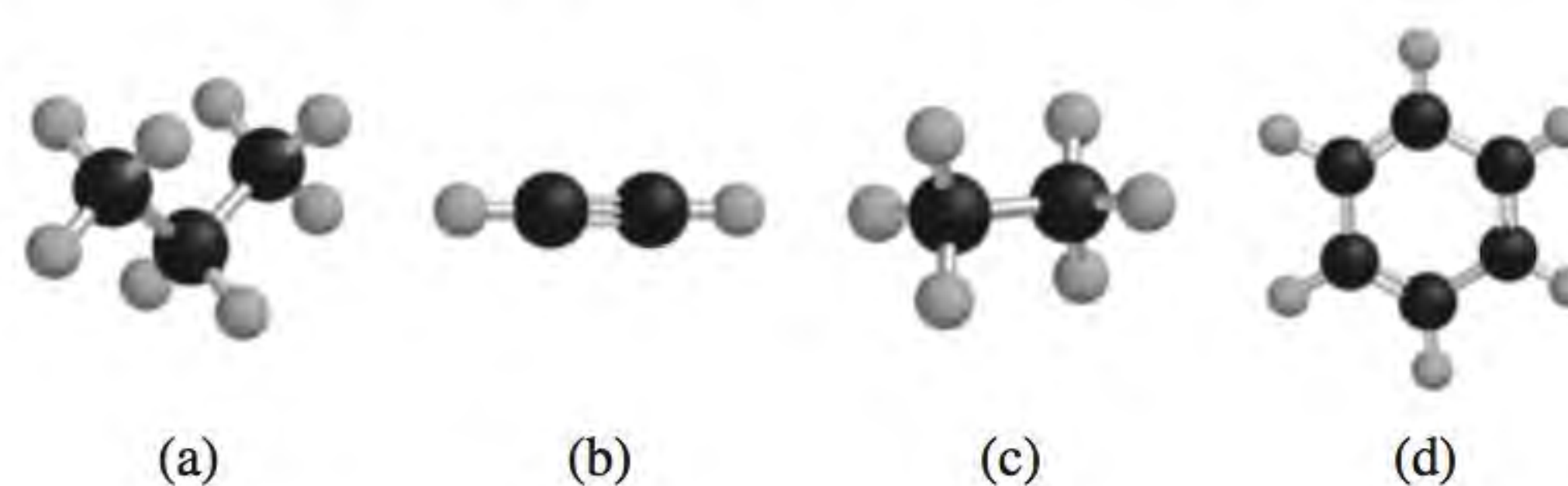
**2.65** Verifica-se que uma amostra de um composto de urânio está perdendo massa gradualmente. Explique o que está acontecendo com a amostra.

**2.66** Em qual dos seguintes pares as duas espécies se assemelham mais do ponto de vista das suas propriedades químicas? Justifique. (a) $^{1}_{1}H$ e $^{1}_{1}H^+$ (b) $^{14}_{7}N$ e $^{14}_{7}N^{3-}$ (c) $^{12}_{6}C$ e $^{13}_{6}C$.

**2.67** Um isótopo de um elemento metálico tem número de massa 65 e 35 nêutrons no núcleo. O cátion derivado deste isótopo tem 28 elétrons. Escreva o símbolo deste cátion.

**2.68** Um isótopo de um elemento não metálico tem número de massa 127 e 74 nêutrons no núcleo. O ânion derivado deste isótopo tem 54 elétrons. Escreva o símbolo deste ânion.

**2.69** Determine a fórmula molecular e empírica dos compostos aqui mostrados. (As esferas pretas representam carbono, e as esferas cinza, hidrogênio).

(a) (b) (c) (d)

**2.70** O que está errado ou é ambíguo na expressão "quatro moléculas de NaCl"?

**2.71** Conhecem-se os seguintes sulfetos de fósforo: $P_4S_3$, $P_4S_7$, e $P_4S_{10}$. Estes compostos obedecem à lei de proporções múltiplas?

**2.72** Quais dos seguintes são elementos, quais são moléculas, mas não compostos, quais são compostos mas não

moléculas, e quais são simultaneamente compostos e moléculas? $SO_2$, (b) $S_8$, (c) Cs, (d) $N_2O_5$, (e) O, (f) $O_2$, (g) $O_3$, (h) $CH_4$, (i) KBr, (j) S, (k) $P_4$, (l) LiF.

**2.73** A seguinte tabela indica o número de elétrons, prótons e nêutrons em átomos ou em íons de alguns elementos. Responda às seguintes questões: (a) Quais são as espécies neutras? (b) Quais têm carga negativa? (c) Quais têm carga positiva? (d) Quais são os símbolos convencionais para todas as espécies?

| Átomo ou íon do elemento | A | B | C | D | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de elétrons | 5 | 10 | 18 | 28 | 36 | 5 | 9 |
| Número de prótons | 5 | 7 | 19 | 30 | 35 | 5 | 9 |
| Número de nêutrons | 5 | 7 | 20 | 36 | 46 | 6 | 10 |

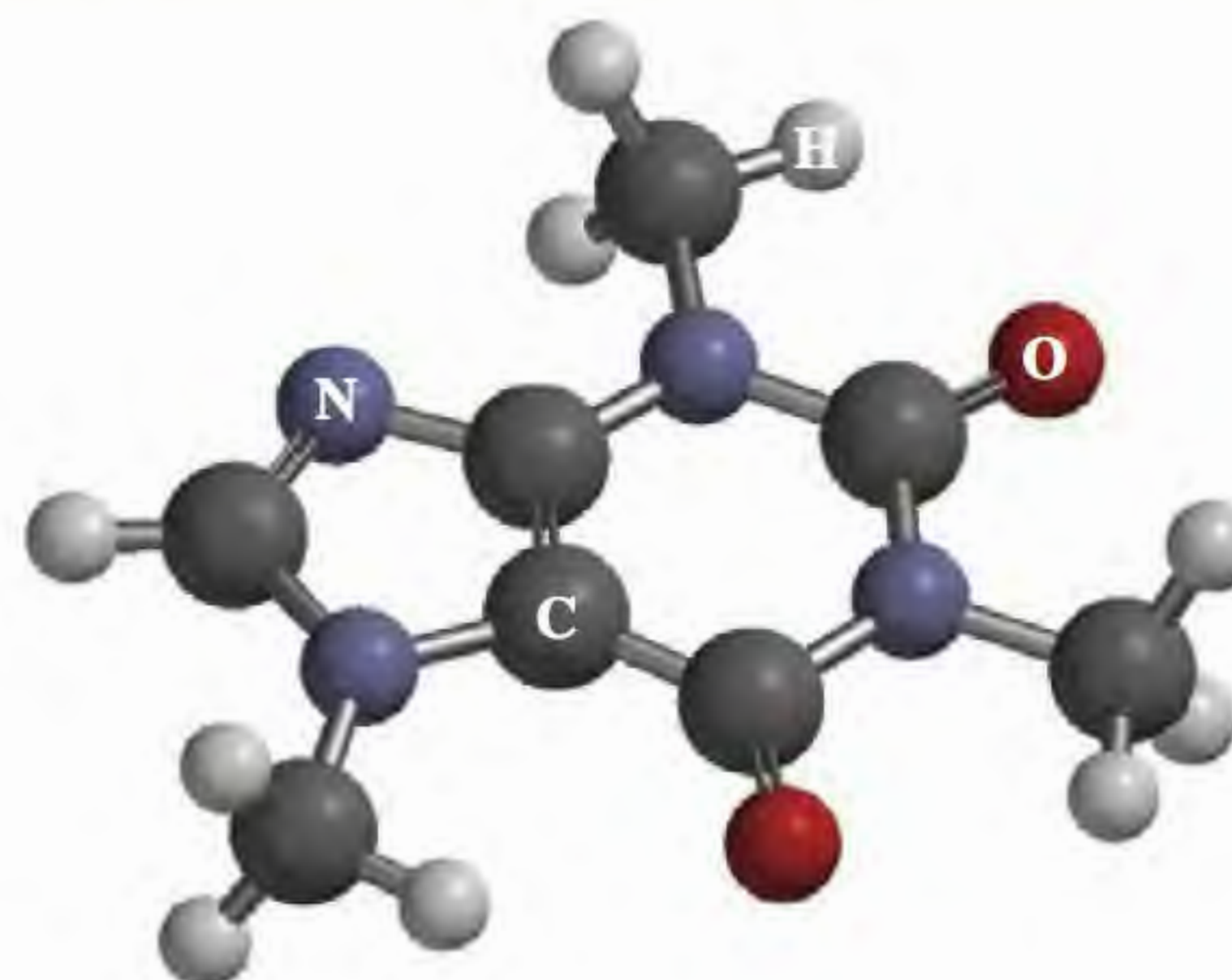
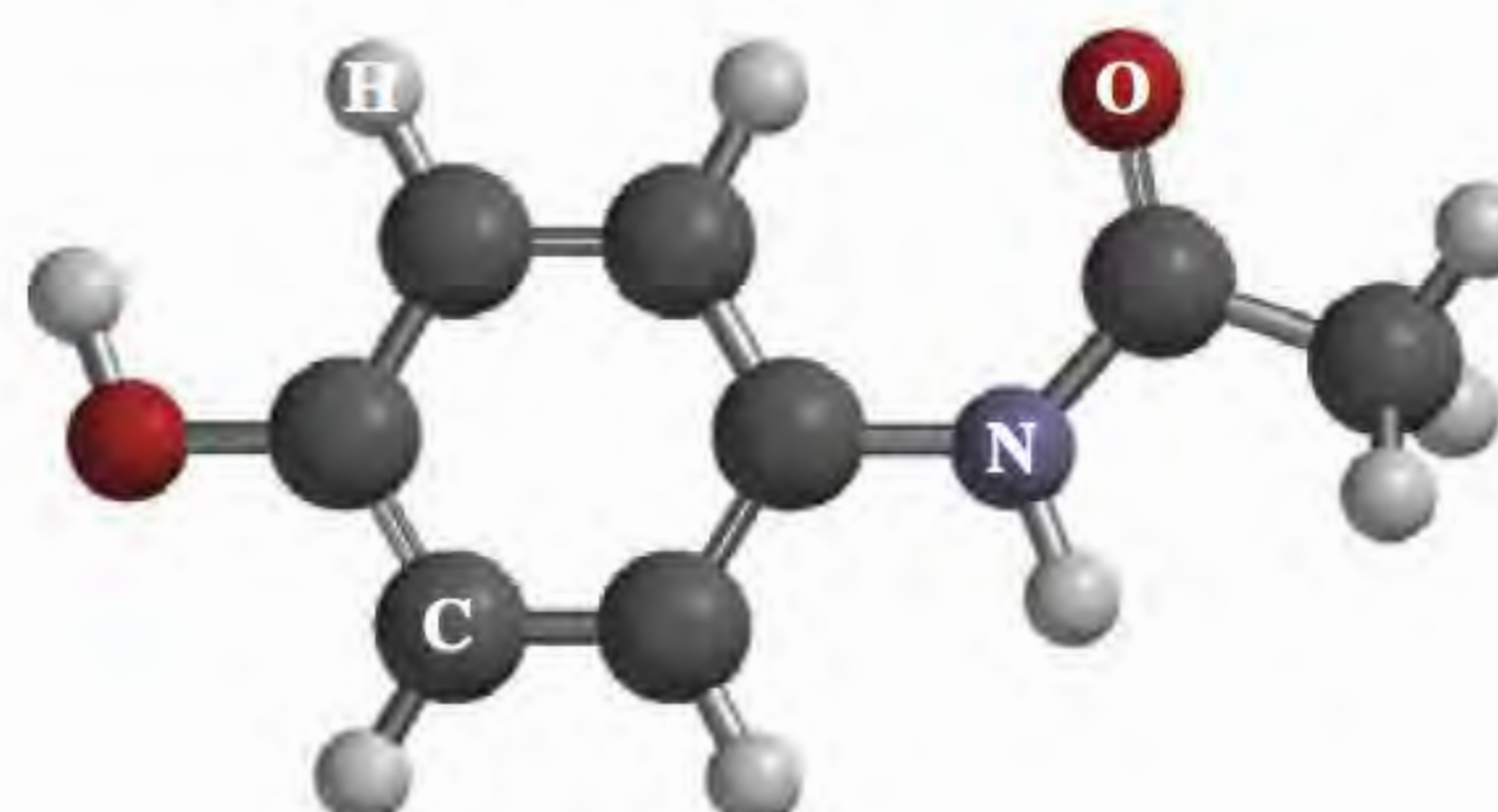
**2.74** Identifique os elementos representados pelos seguintes símbolos e indique o número de prótons e nêutrons em cada caso: (a) ${}^{20}_{10}X$, (b) ${}^{63}_{29}X$, (c) ${}^{107}_{47}X$, (d) ${}^{182}_{74}X$, (e) ${}^{203}_{84}X$, (f) ${}^{234}_{94}X$.

**2.75** Cada um dos seguintes pares de elementos reagirá para formar um composto iônico. Escreva as fórmulas e atribua nomes a estes compostos: (a) bário e oxigênio, (b) cálcio e fósforo, (c) alumínio e enxofre, (d) lítio e nitrogênio.

**2.76** Combine as descrições [(a)-(h)] com cada um dos seguintes elementos: P, Cu, Kr, Sb, Cs, Al, Sr, Cl. (a) Um metal de transição; (b) um não metal que forma um íon −3; (c) um gás nobre; (d) um metal alcalino; (e) um metal que forma um íon +3; (f) um não metal; (g) um elemento que existe como uma molécula de gás diatômico; (h) um metal alcalino-terroso.

**2.77** Explique por que razão os ânions são sempre maiores do que os átomos de que derivam, enquanto os cátions são sempre menores do que os átomos de que derivam. (*Sugestão:* Considere a atração eletrostática entre os prótons e os elétrons).

**2.78** (a) Descreva a experiência de Rutherford e diga como ela conduziu à estrutura do átomo. Como ele foi capaz de estimar o número de prótons em um núcleo a partir da difração das partículas $\alpha$? (b) Considere o átomo ${}^{23}Na$. Sabendo que o raio e a massa do núcleo são 3,04 $\times 10^{-15}$ m e 3,82 $\times 10^{-23}$ g, respectivamente, calcule a densidade do núcleo em g/cm$^3$. O raio de um átomo ${}^{23}Na$ é 186 pm. Calcule a densidade do espaço ocupado pelos elétrons no átomo de sódio. Os seus resultados apoiam o modelo atômico de Rutherford? [O volume de uma esfera é $(4/3)\pi r^3$.]

**2.79** A cafeína, representada aqui, é uma droga estimulante psicoativa. Escreva a fórmula molecular e a fórmula empírica do composto.

**2.80** O acetaminofeno, representado aqui, é o ingrediente ativo do Tylenol. Escreva a fórmula molecular e a fórmula empírica do composto.

**2.81** Diga o que está errado na fórmula química de cada um dos seguintes compostos: (a) iodato de magnésio [$Mg(IO_4)_2$], (b) ácido fosfórico ($H_3PO_3$), (c) sulfito de bário (BaS), (d) bicarbonato de amônio ($NH_3HCO_3$)?

**2.82** Diga o que está errado nos nomes (entre parênteses) de cada um dos seguintes compostos: (a) $SnCl_4$ (cloreto de estanho), (b) $Cu_2O$ [óxido de cobre (II)], (c) $Co(NO_3)_2$ (nitrato de cobalto), (d) $Na_2Cr_2O_7$ (cromato de sódio)?

**2.83** Preencha os espaços vazios na tabela a seguir.

| Símbolo | | ${}^{54}_{26}Fe^{2+}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Prótons | 5 | | | 79 | 86 |
| Nêutrons | 6 | | 16 | 117 | 136 |
| Elétrons | 5 | | 18 | 79 | |
| Carga | | | −3 | | 0 |

**2.84** (a) Quais são os elementos que mais provavelmente formarão compostos iônicos? (b) Quais são os elementos metálicos com capacidade de formar cátions com cargas diferentes?

**2.85** Escreva a fórmula do íon derivado de cada um dos seguintes elementos: (a) Li, (b) S, (c) I, (d) N, (e) Al, (f) Cs, (g) Mg.

**2.86** Qual dos seguintes símbolos dá mais informações sobre o átomo: ${}^{23}Na$ ou ${}_{11}Na$? Justifique.

**2.87** Escreva as fórmulas químicas e os nomes dos ácidos binários e dos oxiácidos que contêm elementos do Grupo 17. Faça o mesmo para os elementos dos Grupos 13, 14, 15 e 16.

**2.88** Dos 118 elementos conhecidos, apenas dois são líquidos à temperatura ambiente (25°C). Quais são eles? (*Sugestão:* um dos elementos é um metal familiar e o outro é do Grupo 17.)

**2.89** Para os gases nobres (os elementos do Grupo 18), ${}^{4}_{2}He$, ${}^{20}_{10}Ne$, ${}^{40}_{18}Ar$, ${}^{84}_{36}Kr$, e ${}^{132}_{54}Xe$, (a) determine o número de prótons e de nêutrons em cada átomo, e (b) determine a razão de nêutrons para prótons no núcleo de cada átomo. Descreva qualquer tendência geral que você encontre na maneira como esta razão varia com o aumento do número atômico.

**2.90** Diga quais são os elementos que existem como gases à temperatura ambiente. (*Sugestão:* a maior parte destes elementos encontra-se nos Grupos 15, 16, 17 e 18.)

**2.91** Os metais do Grupo 11, Cu, Ag e Au, são chamados metais de cunhagem. Que propriedades químicas os tornam convenientes para fazer moedas e joias?

**2.92** Os elementos do Grupo 18 são chamados de gases nobres. Sugira um significado para "nobre" neste contexto.

**2.93** A fórmula do óxido de cálcio é CaO. Quais são as fórmulas do óxido de magnésio e do óxido de estrôncio?

**2.94** Um mineral comum de bário é a barita ou sulfato de bário ($BaSO_4$). Como os elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica têm propriedades químicas semelhantes, espera-se encontrar algum sulfato de rádio ($RaSO_4$) misturado com a barita, pois o rádio é o último elemento do Grupo 2. Contudo, a única fonte de compostos de rádio na natureza são os minerais de urânio. Por quê?

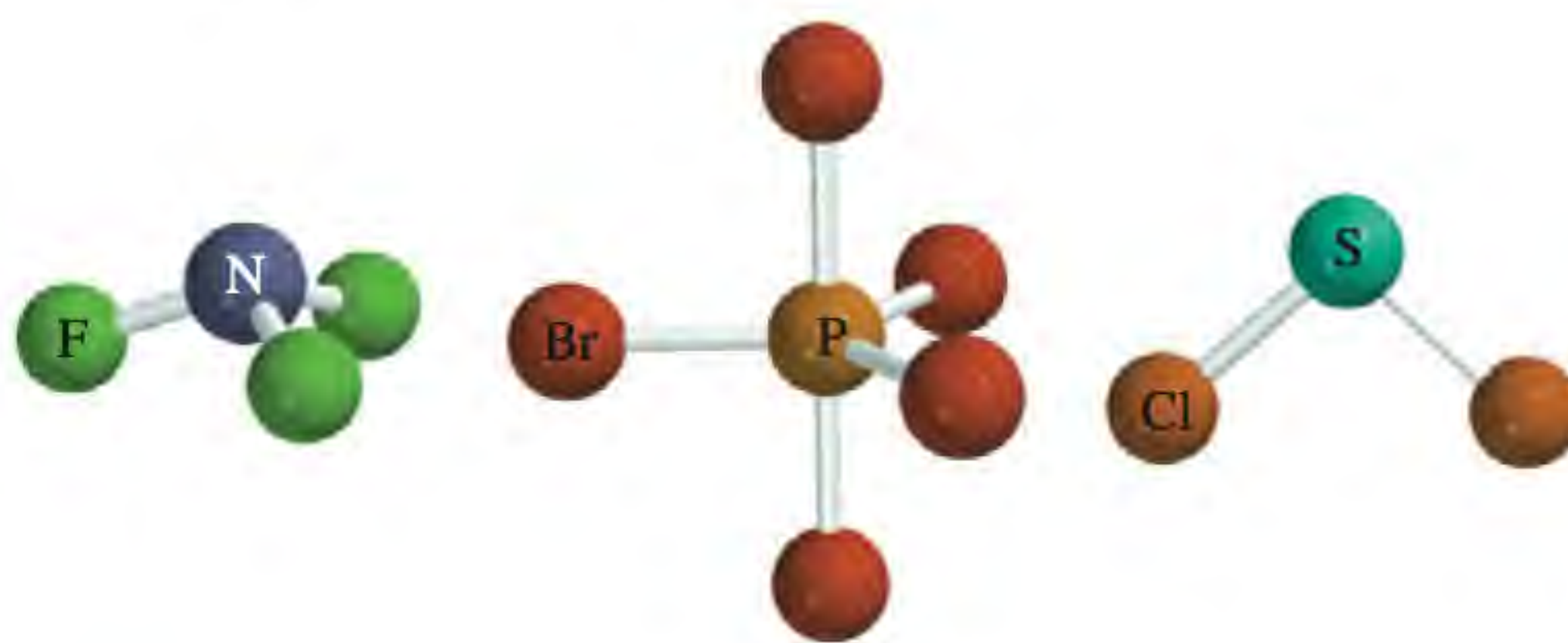
**2.95** Indique cinco elementos para cada um dos seguintes casos: (a) cujo nome está relacionado com lugares, (b) cujo nome está relacionado com pessoas, (c) cujo nome está relacionado com cores. (*Sugestão:* ver Apêndice 1.)

**2.96** Um isótopo de um elemento não metálico tem número de massa 77 e 43 nêutrons no núcleo. O ânion derivado do isótopo tem 36 elétrons. Escreva o símbolo deste ânion.

**2.97** O flúor reage com o hidrogênio (H) e com o deutério (D) para dar fluoreto de hidrogênio (HF) e fluoreto de deutério (DF), onde deutério ${}^{2}_{1}H$ é um isótopo de hidrogênio. Uma dada quantidade de flúor reagirá com massas diferentes dos dois isótopos de hidrogênio? Este fato violará a lei das proporções definidas? Justifique.

**2.98** Indique a fórmula e o nome do composto binário formado pelos seguintes elementos: (a) Na e H, (b) B e O, (c) Na e S, (d) Al e F, (e) F e O, (f) Sr e Cl.

**2.99** Identifique cada um dos elementos seguintes: (a) um halogênio cujo ânion contém 36 elétrons, (b) um gás nobre radioativo com 86 prótons, (c) um elemento do Grupo 16 cujo ânion contém 36 elétrons, (d) um metal alcalino cujo cátion contém 36 elétrons, (e) um elemento do Grupo 14 cujo cátion contém 80 elétrons.

**2.100** Escreva as fórmulas moleculares e os nomes dos seguintes compostos.

**2.101** Mostre a localização (a) dos metais alcalinos, (b) dos metais alcalino-terrosos, (c) dos halogênios, (d) dos gases nobres no esboço da Tabela Periódica que se segue. Desenhe também as linhas que separam os metais dos semimetais (metaloides) e estes dos não metais.

**2.102** Preencha os espaços vazios no seguinte quadro.

| Cátion | Ânion | Fórmula | Nome |
|---|---|---|---|
| | | | Bicarbonato de magnésio |
| | | $SrCl_2$ | |
| $Fe^{3+}$ | $NO_2^-$ | | |
| | | | Clorato de manganês (II) |
| | | $SnBr_4$ | |
| $Co^{2+}$ | $PO_4^{3-}$ | | |
| $Hg_2^{2+}$ | $I^-$ | | |
| | | $Cu_2CO_3$ | |
| | | | Nitreto de lítio |
| $Al^{3+}$ | $S^{2-}$ | | |

**2.103** Alguns compostos são mais conhecidos pelos seus nomes comuns do que pelos nomes químicos sistemáticos. Indique as fórmulas químicas das seguintes substâncias: (a) gelo seco, (b) sal de cozinha, (c) gás do riso, (d) mármore, (e) cal viva, (f) cal apagada, (g) fermento, (h) soda das lavadeiras, (i) gesso, (j) leite de magnésia.

**2.104** Na página 40 afirmamos que a massa e a energia são aspectos alternativos de uma entidade única chamada de massa-energia. A relação entre essas duas grandezas físicas é a famosa equação de Einstein, $E = mc^2$, onde $E$ é a energia, $m$, a massa, e $c$, a velocidade da luz. Em uma experiência de combustão, verificou-se que 12,096 g de

moléculas de hidrogênio combinadas com 96,000 g de moléculas de oxigênio formaram água e liberaram 1715 $\times 10^3$ kJ de calor. Calcule a variação correspondente de massa neste processo e comente se a lei da conservação de massa vale para processos químicos comuns. (*Nota:* A equação de Einstein pode ser usada para calcular a variação da massa como resultado da alteração da energia. 1 J = 1 kg $m^2/s^2$ e $c = 3{,}00 \times 10^8$ m/s.)

**2.105** Desenhe todas as fórmulas estruturais possíveis dos seguintes hidrocarbonetos: $CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$, $C_4H_{10}$ e $C_5H_{12}$.

**2.106** (a) Supondo que os núcleos têm forma esférica, demonstre que o seu raio $r$ é proporcional à raiz cúbica do número de massa ($A$). (b) De modo geral, o raio de um núcleo é representado por $r = r_0A^{1/3}$, onde $r_0$ é uma constante de proporcionalidade dada por $1{,}2 \times 10^{-15}$ m. Calcule o volume do núcleo de $^{3}_{7}Li$ (c) Dado que o raio de um átomo de Li é 152 pm, calcule a fração do volume do átomo ocupada pelo núcleo. Seu resultado está de acordo com o modelo do átomo de Rutherford?

**2.107** Desenhe duas fórmulas estruturais diferentes com base na fórmula molecular $C_2H_6O$. O fato de poder haver mais de um composto com a mesma fórmula molecular é consistente com a teoria atômica de Dalton?

**2.108** O etano e o acetileno são dois hidrocarbonetos gasosos. As análises químicas mostram que em uma amostra de etano, 2,65 g de carbono combinam-se com 0,665 g de hidrogênio, e que em uma amostra de acetileno, 4,56 g de carbono combinam-se com 0,383 g de hidrogênio. (a) Estes resultados são consistentes com a lei de proporções múltiplas? (b) Escreva fórmulas moleculares razoáveis para estes compostos.

**2.109** Um cubo feito de platina (Pt) tem uma aresta com um comprimento de 1,0 cm. (a) Calcule o número de átomos de Pt contidos no cubo. (b) Os átomos têm forma esférica. Portanto, os átomos de Pt contidos no cubo não podem preencher completamente todo o espaço disponível. Se apenas 74% do espaço no interior do cubo for ocupado por átomos de Pt, calcule o raio, em picômetros, de um átomo de Pt. A densidade da Pt é 21,45 $g/cm^3$ e a massa de um único átomo de Pt é de $3{,}240 \times 10^{-22}$ g. [O volume de uma esfera de raio $r$ é $(4/3)\pi r^3$.]

**2.110** Um íon monoatômico tem uma carga de +2. O núcleo do átomo de origem tem um número de massa de 55. Se o número de nêutrons no núcleo for 1,2 vez maior do que o número de prótons, qual é o nome e o símbolo do elemento?

**2.111** Na palavra cruzada $2 \times 2$ a seguir, cada letra tem de estar certa de quatro maneiras: na horizontal, na vertical, na diagonal e por si mesma. Quando a tarefa estiver completa, os quatro espaços conterão os símbolos sobrepostos de 10 elementos. Use letras maiúsculas para cada quadrado. Há apenas uma solução correta.[1]

| 1 | 2 |
|---|---|
| 3 | 4 |

***Horizontal***

**1-2:** Símbolo antigo de duas letras que designava um metal.
**3-4:** Símbolo de duas letras que designa um metal do Grupo 15 que queima no ar.

***Vertical***

**1-3:** Símbolo de duas letras que designa um semimetal.
**2-4:** Símbolo de duas letras que designa um metal usado em moedas nos Estados Unidos.

***Quadrados individuais***

**1:** Um não metal colorido.
**2:** Um não metal incolor gasoso.
**3:** Um elemento que dá a cor verde aos fogos de artifício.
**4:** Um elemento que tem aplicações medicinais.

***Diagonal***

**1-4:** Símbolo de duas letras de um elemento usado em eletrônica.
**2-3:** Símbolo de duas letras de um metal usado com o Zr para fazer fios para ímãs supercondutores.

**2.112** Atribua um nome aos seguintes ácidos.

H, Cl, O — N — C — S

**2.113** Calcule a densidade do núcleo de um átomo de $^{56}_{26}FE$, dado que a massa nuclear é $9{,}229 \times 10^{-23}$ g. A partir do resultado, comente o fato de que qualquer núcleo que contenha mais de um próton também deve ter nêutrons. (*Sugestão:* Ver Problema 2.106.)

**2.114** O elemento X reage com o elemento Y para formar um composto iônico contendo $X^{4+}$ e $Y^{2-}$ íons. Escreva a fórmula do composto e sugira em que grupos periódicos estes elementos provavelmente seriam encontrados. Indique um composto representativo.

**2.115** O metano, o etano e o propano são apresentados na Tabela 2.8. Mostre que os seguintes dados são consistentes com a lei das proporções múltiplas.

| | Massa de carbono em uma amostra de 1 g | Massa de hidrogênio em uma amostra de 1 g |
|---|---|---|
| Metano | 0,749 g | 0,251 g |
| Etano | 0,799 g | 0,201 g |
| Propano | 0,817 g | 0,183 g |

[1] Reproduzido com autorização de S. J. Cyvin da Universidade de Trondheim (Noruega). Esta atividade foi publicada em *Chemical & Engineering News,* 14 de dezembro, 1987 (p. 86) e em *Chem Matters*, outubro 1988.

## Interpretação, modelagem e estimativa

**2.116** Na experiência de difração de partículas de Rutherford, uma partícula $\alpha$ dirige-se diretamente para um núcleo de ouro. A partícula parará quando a sua energia cinética for completamente convertida em energia potencial elétrica. Quando isso acontecer, a que distância do núcleo estará uma partícula $\alpha$ com uma energia cinética de $6{,}0 \times 10^{-14}$ J? [Segundo a lei de Coulomb, a energia potencial elétrica entre duas partículas carregadas é $E = kQ_1Q_2/r$, em que $Q_1$ e $Q_2$ são as cargas (em coulombs) da partícula $\alpha$ e do núcleo do ouro, $r$ é a distância da separação em metros e $k$ é uma constante igual a $9{,}0 \times 10^9$ kg $\times$ m$^3$/s$^2 \cdot$ C$^2$. Joule (J) é a unidade de energia em que 1 J = 1 kg $\times$ m$^2$/s$^2$.]

**2.117** Estime as dimensões relativas das seguintes espécies: Li, $Li^+$, $Li^-$.

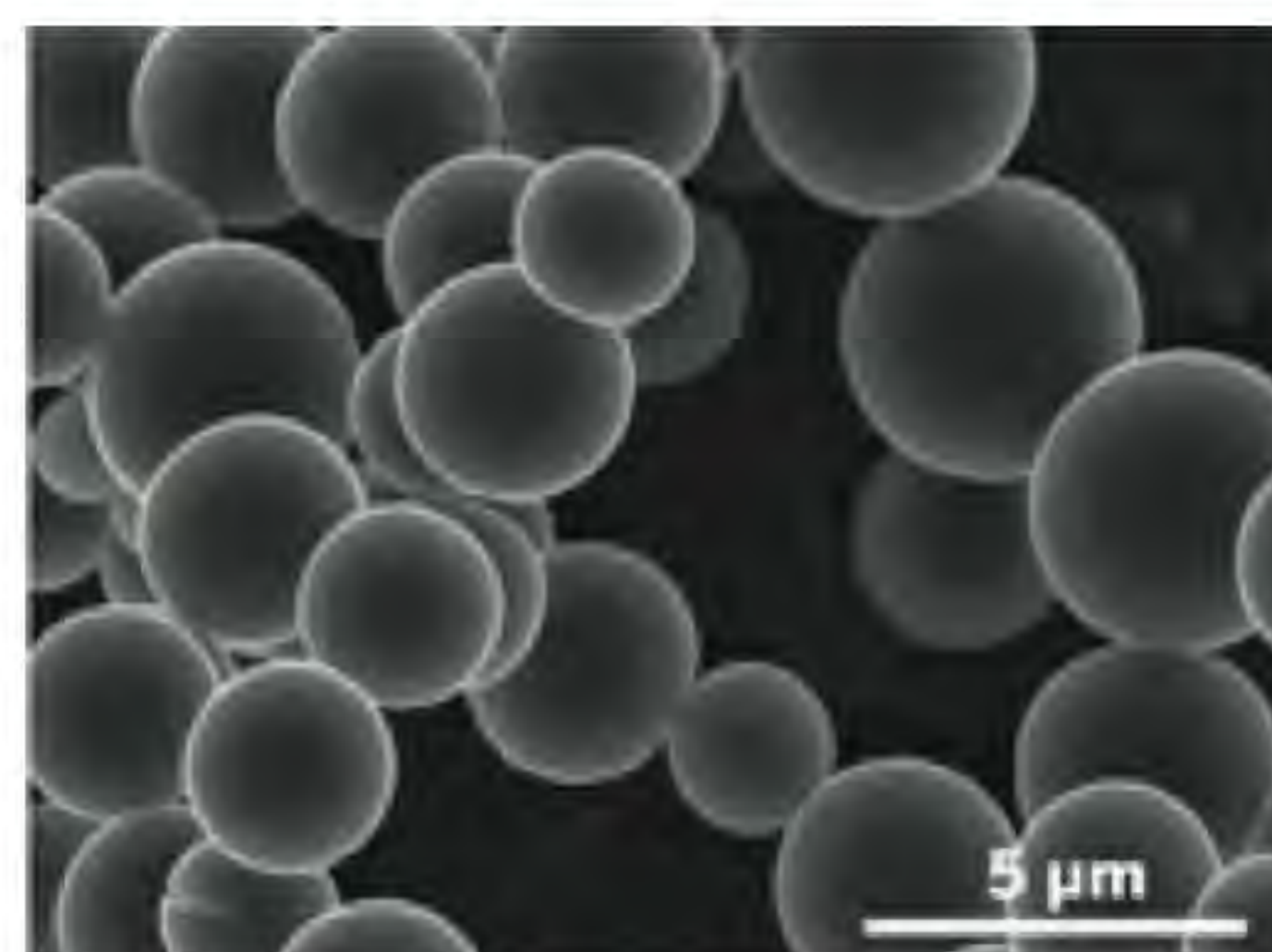
**2.118** Compare as dimensões atômicas dos dois isótopos de magnésio a seguir: $^{24}Mg$ e $^{26}Mg$.

**2.119** Usando a luz visível, nós, humanos, não conseguimos visualizar um objeto menor do que $2 \times 10^{-5}$ cm a olho nu. Cerca de quantos átomos de prata têm de ser alinhados para conseguirmos visualizá-los?

**2.120** Se a dimensão do núcleo de um átomo fosse a de uma ervilha, qual seria a distância média em metros entre os elétrons e o núcleo?

**2.121** O sódio e o potássio abundam naturalmente na crosta terrestre em quantidades quase iguais e a maioria dos seus compostos é solúvel. No entanto, a composição da água do mar é muito mais elevada em sódio do que em potássio. Explique.

**2.122** Uma das técnicas propostas para a reciclagem de sacos plásticos é aquecê-los a 700°C e submetê-los a alta pressão para formar microesferas de carbono que podem ser utilizadas em várias aplicações. A microscopia eletrônica mostra algumas microesferas de carbono obtidas deste modo e a escala é dada no canto inferior direito da figura. Determine o número de átomos de carbono em uma microesfera típica de carbono.

5 μm

## Respostas dos exercícios

2.1 29 prótons, 34 nêutrons e 29 elétrons. 2.2 $CHCl_3$. 2.3 $C_5H_7N$. 2.4 (a) $Cr_2(SO_4)_3$, (b) $TiO_2$. 2.5 (a) Óxido de vanádio (V), (b) Sulfeto de lítio. 2.6 (a) $Rb_2SO_4$, (b) $BaH_2$. 2.7 (a) Trifluoreto de nitrogênio, (b) Heptóxido de dicloro. 2.8 (a) $SF_4$, (b) $N_2O_5$. 2.9 (a) Ácido hipobromoso, (b) íon hidrogenossulfato.

# Relações de massas nas reações químicas

# 3



Os fogos de artifício são reações químicas conhecidas pelas cores espetaculares e não pela energia ou substâncias úteis que produzem.

## Neste capítulo

- Começamos estudando a massa de um átomo tendo como escala o isótopo do carbono-12. Ao átomo do isótopo de carbono-12 é atribuída uma massa de exatamente 12 unidades de massa atômica (u). Para trabalhar com a escala mais conveniente de gramas, usamos a massa molar. A massa molar do carbono-12 tem exatamente 12 gramas e contém um número de Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$) de átomos. As massas molares de outros elementos também são expressas em gramas e contêm o mesmo número de átomos. (**3.1** e **3.2**)
- A discussão da massa atômica leva à massa molecular, que é a soma das massas dos átomos constituintes. Aprendemos que a maneira mais direta de determinar as massas atômica e molecular é por meio de um espectrômetro de massa. (**3.3** e **3.4**)
- Para continuar o nosso estudo de moléculas e compostos iônicos, aprendemos a calcular a composição percentual dessas espécies a partir de suas fórmulas químicas. (**3.5**)
- Veremos como as fórmulas empírica e molecular de um composto são determinadas por meio de experimento. (**3.6**)
- Em seguida, vamos aprender a escrever uma equação química para descrever o resultado de uma reação. Uma equação química deve ser equilibrada de modo a ter o mesmo número e o mesmo tipo de átomos para os reagentes, os materiais de partida, e os produtos, as substâncias formadas no final da reação. (**3.7**)
- Com base no nosso conhecimento de equações químicas, podemos então avançar para o estudo das relações de massas das reações químicas. Uma equação química permite utilizar o método dos mols para prever a quantidade de produto(s) formado(s), sabendo-se a quantidade de reagente(s) usado(s). Veremos que o rendimento de uma reação depende da quantidade do reagente limitante presente (o reagente consumido em primeiro lugar). (**3.8** e **3.9**)
- Vamos aprender que o rendimento real de uma reação é quase sempre menor do que o previsto a partir da equação, chamado de rendimento teórico, por causa de várias complicações. (**3.10**)

Neste capítulo consideraremos as massas de átomos e moléculas e o que acontece quando ocorrem alterações químicas. O nosso guia para esta discussão será a lei da conservação da massa.

## 3.1 Massa atômica

Neste capítulo utilizaremos conceitos já aprendidos no que se refere à estrutura e às fórmulas químicas no estudo das relações de massas de átomos e moléculas. Estas relações ajudam a explicar a constituição dos compostos e as mudanças que ocorrem na sua composição.

Na Seção 3.4 descrevemos o modo de determinar a massa atômica.

A massa de um átomo depende do número de elétrons, prótons e nêutrons que o constituem. O conhecimento da massa atômica é de extrema importância no trabalho laboratorial. Átomos são partículas extremamente pequenas – até o menor grão de poeira que a nossa vista consiga detectar contém cerca de $1 \times 10^{16}$ átomos! Na prática, é impossível pesar um átomo, mas conseguimos determinar experimentalmente as *relações de massas* entre dois átomos. Primeiro devemos atribuir um valor de massa a um átomo de um dado elemento a fim de usá-lo como a massa padrão.

Uma unidade de massa atômica também tem como designação um dalton.

Convencionou-se internacionalmente que ***massa atômica*** (também designada por *peso atômico*) é *a massa de um átomo em unidades de massa atômica* (u). Uma ***unidade de massa atômica*** é definida como *a massa igual a 1/12 da massa de um átomo de carbono-12*. Carbono-12 é o isótopo do carbono constituído por seis prótons e seis nêutrons. Convencionando a massa atômica do carbono-12 como 12 u, estabelece-se o padrão para a medida das massas atômicas dos outros elementos. Experimentalmente, verificou-se que, em média, um átomo de hidrogênio tem apenas 8,400% da massa do carbono-12. Assim, se considerarmos que a massa de um átomo de carbono-12 é exatamente 12 u, a massa do hidrogênio será $0,084 \times 12,00$ u, ou seja, 1,008 u. Cálculos análogos mostram que a massa atômica do oxigênio é 16,00 u, e a do ferro, 55,85 u. Assim, embora não tenhamos conhecimento de qual é, em média, a massa atômica do ferro, sabemos que ela é 56 vezes superior à massa do átomo de hidrogênio.

### Massa atômica média





Abundância natural de isótopos do C-12 e do C-13.

Ao consultar a tabela de massas atômicas, como a representada nas últimas páginas deste livro, verificamos que o valor da massa atômica do carbono é 12,01 u e não 12,00 u. A razão para a existência desta diferença relaciona-se com o fato de, na natureza, existirem elementos (incluindo o carbono) que possuem mais de um isótopo. Isso significa que, ao determinar a massa atômica de um elemento, o valor de massa indicado é geralmente o da massa *média* da mistura dos isótopos naturais. Por exemplo, as abundâncias naturais do carbono-12 e do carbono-13 são, respectivamente, 98,90% e 1,10%. A massa atômica média do carbono-13 tem um valor experimental de 13,00335 u. Assim, a massa atômica média do carbono será dada por:

$$\text{massa atômica média do carbono} = (0{,}9890)(12\text{ u}) + (0{,}0110)(13{,}00335\text{ u})$$
$$= 12{,}01\text{ u}$$

Note que nos cálculos que envolvem porcentagens é necessário convertê-las em valores fracionários. Por exemplo, o valor de 98,90% será 98,90/100, ou seja, 0,9890. Uma vez que a abundância natural do isótopo carbono-12 é muito superior à do carbono-13, o valor da massa atômica média é muito mais próximo da massa do isótopo mais abundante.

É importante entender que, ao dizer que a massa atômica do carbono é 12,01 u, estamos nos referindo a um valor médio. Se fosse possível medir individualmente a massa de um átomo de carbono, o valor encontrado seria de 12 u

ou 13,00335 u, mas nunca 12,01 u. O exemplo seguinte mostra como determinar a massa atômica média de um elemento.

## Exemplo 3.1

O cobre, um metal conhecido desde a antiguidade, é utilizado em cabos elétricos e em moedas, entre outras aplicações. As massas atômicas dos seus dois isótopos estáveis $^{63}_{29}Cu$ (69,09%) e $^{65}_{29}Cu$ (30,91%) são 62,93 u e 64,9278 u, respectivamente. Calcule a massa atômica média do cobre. As abundâncias relativas estão representadas entre parênteses.

***Estratégia*** Cada isótopo contribui para a massa atômica média com base na sua abundância relativa. Multiplicando a massa de cada isótopo pela sua fração de abundância (não em porcentagem), teremos a contribuição individual de cada isótopo para o valor da massa atômica média.

***Resolução*** Convertendo as porcentagens em frações, teremos: 69,09% = 69,09/100, ou seja, 0,6909 e 30,91% = 30,91/100, ou seja, 0,3091. Calculamos as contribuições de cada isótopo para a massa atômica média e então as somamos para obter a massa atômica média do elemento.

$$(0{,}6909)(62{,}93\ u) + (0{,}3091)(64{,}9278\ u) = 63{,}55\ u$$

***Verificação*** O valor da massa atômica média deverá estar entre os valores de massa dos dois isótopos; o resultado obtido é, portanto, razoável. Note que como a abundância do isótopo $^{63}_{29}Cu$ é superior à do $^{65}_{29}Cu$, o valor da massa atômica média está mais próximo de 62,93 u do que de 64,9278 u.

***Exercício*** As massas atômicas dos dois isótopos estáveis do boro, $^{10}_{5}B$ (19,78%) e $^{11}_{5}B$ (80,22%), são, respectivamente, 10,0129 u e 11,0093 u. Qual é a massa atômica média do boro?

O metal cobre e a estrutura de estado sólido do cobre.

As massas atômicas de muitos elementos foram determinadas com cinco ou seis algarismos significativos. Contudo, para os objetivos deste livro, serão utilizadas massas atômicas com quatro algarismos significativos (ver a tabela de massas atômicas no verso da capa). Para simplificar, o termo "média" será omitido ao discutirmos a massa atômica dos elementos.

Problemas semelhantes: 3.5, 3.6.

### Revisão de conceitos

Existem dois isótopos estáveis do irídio: $^{191}Ir$ (190,96 u) e $^{193}Ir$ (192,96 u). Se tivesse que escolher aleatoriamente um átomo de irídio entre inúmeros átomos de irídio, qual isótopo você provavelmente selecionaria?

## 3.2 Número de Avogadro e massa molar de um elemento

A unidade de massa atômica representa uma escala de massas relativa, adequada para massas atômicas. Visto que os átomos possuem massas demasiado pequenas, não é possível inventar uma balança para pesá-los em unidades definidas de massa atômica. Em situações concretas, lidamos com amostras constituídas por inúmeros átomos, daí a utilização conveniente de uma unidade especial para exprimir essas grandes quantidades. A ideia de uma unidade para representar muitos objetos não é nova. Por exemplo, um par (2 espécies), uma dúzia (12 espécies) e uma grosa (144 espécies) são unidades familiares. Os químicos medem átomos e moléculas em mols.

No sistema SI de unidades, o ***mol*** *é a quantidade de substância que contém tantas entidades elementares (átomos, moléculas ou outras partículas) quantas*

**"Molar" é o adjetivo formado do substantivo "mol".**

**Figura 3.1** Um mol de alguns elementos comuns. Carbono (A, carvão vegetal em pó), enxofre (B, pó amarelo), cobre (C, fio), ferro (D, pregos) e mercúrio (E, líquido prateado).

*existem em, exatamente, 12 g (ou 0,012 kg) do isótopo carbono-12.* O número de átomos existente em 12 g de carbono-12 é determinado experimentalmente. Este número designa-se por ***número de Avogadro*** **($N_A$)**, em homenagem ao cientista italiano Amedeo Avogadro.[1] O valor atualmente aceito é

$$N_A = 6{,}0221415 \times 10^{23}$$

Em geral arredondamos o número de Avogadro para $6{,}022 \times 10^{23}$. Assim, tal como uma dúzia de laranjas contém 12 laranjas, também 1 mol de átomos de hidrogênio contém $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio. A Figura 3.1 mostra o conteúdo de 1 mol de vários elementos comuns.

A enormidade do número de Avogadro é difícil de imaginar. Por exemplo, espalhando-se $6{,}022 \times 10^{23}$ laranjas sobre toda a superfície da Terra produziria uma camada com cerca de 14,5 km! Como os átomos (e as moléculas) são tão pequenos, precisamos de um grande número para estudá-los em quantidades praticáveis.

As unidades de massa molar usadas em cálculos são g/mol ou kg/mol.

Vimos que 1 mol de átomos de carbono-12 tem exatamente 12 g de massa e contém $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos. Esta massa do carbono-12 é designada por ***massa molar*** **($\mathcal{M}$)** e definida como *a massa (em gramas ou quilogramas) de um mol de unidades* (como átomos ou moléculas) de uma substância. Note que a massa molar do carbono-12 (em gramas) é numericamente igual à sua massa atômica em u. Do mesmo modo, a massa atômica do sódio (Na) é 22,99 u e a sua massa molar é 22,99 g; a massa atômica do fósforo é 30,97 u e a sua massa molar é 30,97 g; e assim sucessivamente. Se soubermos a massa atômica de um elemento, saberemos também a sua massa molar.

Consulte a massa molar dos elementos nas últimas páginas deste livro.

Conhecendo a massa molar e o número de Avogadro, conseguimos calcular a massa de um único átomo em gramas. Por exemplo, sabe-se que a massa molar do carbono-12 é 12 g e que existem $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de carbono-12 em 1 mol da substância; portanto, a massa de um átomo de carbono-12 é dada por

$$\frac{12\text{g de átomos de carbono-12}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos de carbono-12}} = 1{,}993 \times 10^{-23}\text{ g}$$

[1] Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto (1776-1856). Físico-matemático italiano. Foi advogado durante muitos anos antes de se interessar pela Ciência. O seu trabalho mais famoso, hoje conhecido por lei de Avogadro (ver Capítulo 5), foi quase ignorado no seu tempo, embora tenha sido a base das determinações de massas atômicas realizadas no final do século XIX.

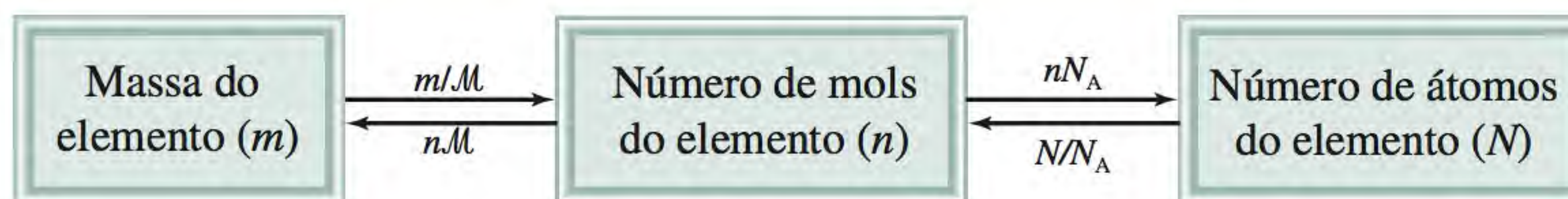



**Figura 3.2** Relação entre massa (m em gramas) de um elemento e o seu número de mols ($n$), e entre o número de mols de um elemento e o seu número de átomos ($N$). $\mathcal{M}$ representa a massa molar (g/mol) do elemento, e $N_A$, o número de Avogadro.

Podemos usar o resultado anterior para determinar a relação entre unidades de massa atômica e gramas. Como a massa de cada átomo de carbono-12 é exatamente 12 u, o número de unidades de massa atômica equivalente a 1 grama é

$$\frac{\text{u}}{\text{g}} = \frac{12\ \text{u}}{1\ \cancel{\text{átomo de carbono-12}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{átomo de carbono-12}}}{1{,}993 \times 10^{-23}\ \text{g}}$$
$$= 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{u/g}$$

Assim,

$$1\ \text{g} = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{u}$$

e

$$1\ \text{u} = 1{,}661 \times 10^{-24}\ \text{g}$$

Este exemplo mostra-nos que o número de Avogadro pode ser utilizado na conversão de unidades de massa atômica em gramas e vice-versa.

As noções de número de Avogadro e de massa molar permitem realizar conversões entre massa e mols de átomos e entre mols e número de átomos (Figura 3.2). Vamos empregar os seguintes fatores de conversão nos cálculos:

$$\frac{1\ \text{mol de átomos de X}}{\text{massa molar de X}} \quad \text{e} \quad \frac{1\ \text{mol de átomos de X}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos de X}}$$

em que X representa um elemento qualquer. Recorrendo aos fatores de conversão adequados, podemos transformar uma quantidade na outra conforme demonstrado nos Exemplos 3.2 a 3.4.

**Depois de ter praticado, você pode usar as equações da Figura 3.2 nos cálculos: $n = m/\mathcal{M}$ e $N = nN_A$.**

## Exemplo 3.2

O hélio (He) é um gás utilizado na indústria, na investigação a baixas temperaturas, no mergulho de profundidade e no enchimento de balões. Quantos mols de hélio há em 6,46 g de He?

***Estratégia*** É dado o número de gramas de hélio e pede-se essa quantidade em mols. Qual é o fator de conversão adequado à transformação de gramas em mols? Encontre-o e você obterá mols como resposta.

***Resolução*** O fator de conversão adequado entre gramas e mols é a massa molar. Na Tabela Periódica poderemos encontrar a massa molar do He que é 4,003 g. Então

$$1\ \text{mol de He} = 4{,}003\ \text{g de He}$$

A partir desta igualdade podemos deduzir dois fatores de conversão

$$\frac{1\ \text{mol He}}{4{,}003\ \text{g He}} \quad \text{e} \quad \frac{4{,}003\ \text{g He}}{1\ \text{mol He}}$$

(*Continua*)

Um balão de hélio utilizado na investigação científica.

*(Continuação)*

O fator de conversão da esquerda é o mais adequado. A unidade g é anulada e a resposta virá em mol, ou seja

$$6{,}46\ \cancel{\text{g He}} \times \frac{1\ \text{mol He}}{4{,}003\ \cancel{\text{g He}}} = 1{,}61\ \text{mol He}$$

Existe, então, 1,61 mol de átomos de He em 6,46g de He.

***Verificação*** Como a massa dada (6,46 g) é superior ao valor da massa molar do He, esperava-se como resultado um valor superior a 1 mol de He, logo, o resultado é aceitável.

Problema semelhante: 3.15.

***Exercício*** Quantos mols de magnésio (Mg) há em 87,3 g de Mg?

## Exemplo 3.3

Zinco.

O zinco (Zn) é um metal prateado utilizado na fabricação de latão (liga com cobre) e na proteção do ferro contra a corrosão. Quantos gramas de Zn há em 0,356 mol de Zn?

***Estratégia*** Queremos uma resposta em gramas de zinco. Qual é o fator de conversão mais adequado para converter mols em gramas? Utilizando o fator de conversão apropriado, os mols se anularão e a resposta virá em gramas.

***Resolução*** O fator de conversão necessário para converter mols em gramas é a massa molar. Na Tabela Periódica encontramos o valor de 65,39 g para a massa molar do Zn. Podemos então escrever

$$1\ \text{mol Zn} = 65{,}39\ \text{g Zn}$$

A partir desta igualdade, consideramos dois fatores de conversão

$$\frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}39\ \text{g Zn}} \quad \text{e} \quad \frac{65{,}39\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}}$$

O fator de conversão da direita é o mais conveniente. A unidade mol será anulada e a resposta virá em gramas. O número de gramas de Zn será

$$0{,}356\ \cancel{\text{mol Zn}} \times \frac{65{,}39\ \text{g Zn}}{1\ \cancel{\text{mol Zn}}} = 23{,}3\ \text{g Zn}$$

Logo, há 23,3 g de Zn em 0,356 mol de Zn.

***Verificação*** Parece razoável o valor de 23,3 g de Zn corresponder a 0,356 mol de Zn? Qual é o valor da massa de 1 mol de Zn?

Problema semelhante: 3.16.

***Exercício*** Determine quantos gramas de chumbo (Pb) há em 12,4 mols de Pb.

## Exemplo 3.4

O enxofre (S) é um elemento não metálico presente no carvão. Na combustão do carvão, o enxofre é convertido em dióxido de enxofre e finalmente em ácido sulfúrico, o que origina o fenômeno da chuva ácida. Quantos átomos há em 16,3 g de S?

***Estratégia*** A questão pede uma resposta em átomos de enxofre. Não é possível fazer a conversão direta de gramas em átomos de enxofre. Que unidade nos permite a conversão de gramas de enxofre para átomos? O que representa o número de Avogadro?

***Resolução*** São necessárias duas conversões: a primeira de gramas para mols e a segunda de mols para número de partículas (átomos). O primeiro passo assemelha-se ao do Exemplo 3.2. Considerando que

$$1 \text{ mol S} = 32{,}07 \text{ g}$$

o fator de conversão será

$$\frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}}$$

O número de Avogadro é a chave do segundo passo. Temos

$$1 \text{ mol} = 6{,}022 \times 10^{23} \text{ partículas (átomos)}$$

e os fatores de conversão são os seguintes

$$\frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos S}}{1 \text{ mol S}} \quad \text{e} \quad \frac{1 \text{ mol S}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos S}}$$

O fator de conversão da esquerda é o mais adequado à resolução do problema, pois o número de átomos de S encontra-se no numerador. Calculamos em primeiro lugar o número de mols em 16,3 g de S e, em seguida, o número de átomos a partir do número de mols calculado:

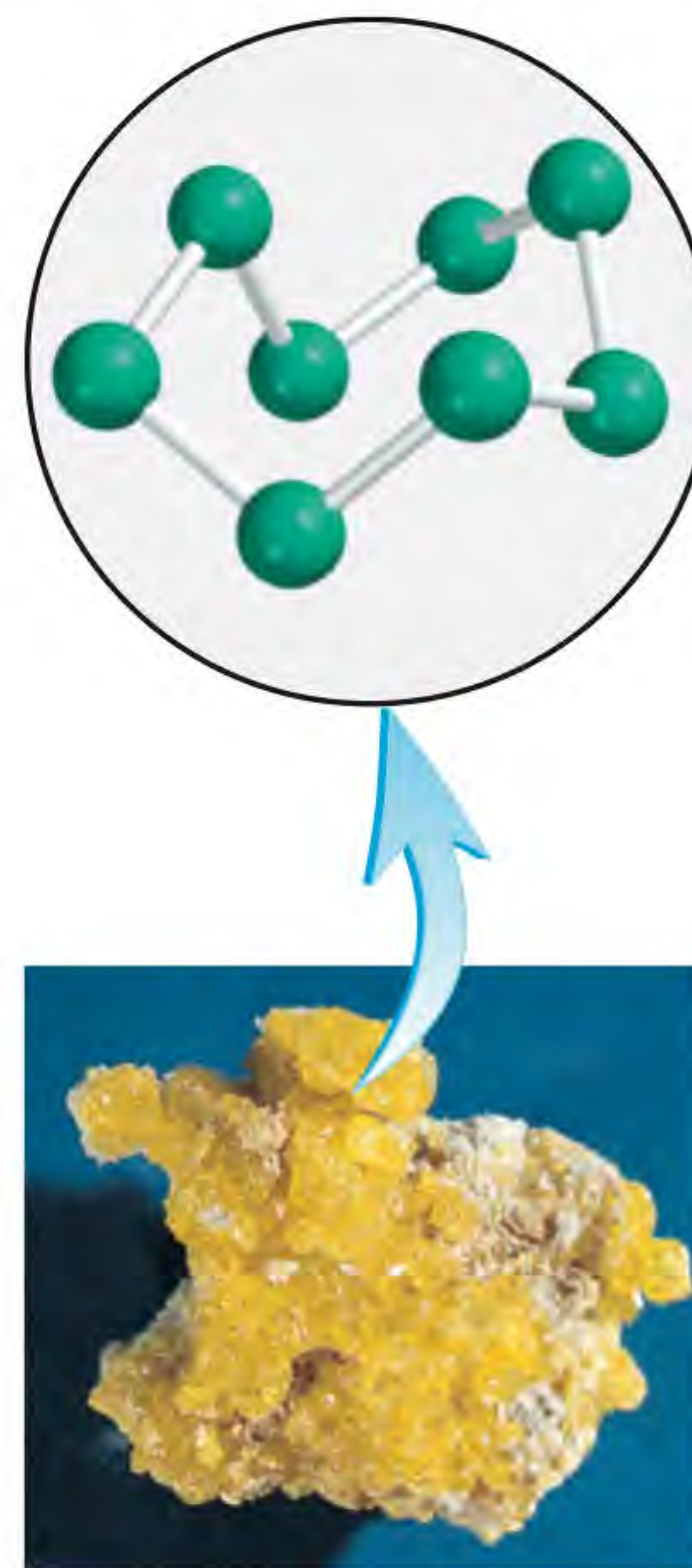
$$\text{gramas de S} \longrightarrow \text{mols de S} \longrightarrow \text{número de átomos de S}$$

Podemos combinar estas conversões em um único passo

$$16{,}3 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos S}}{1 \text{ mol S}} = 3{,}06 \times 10^{23} \text{ átomos S}$$

Portanto, há $3{,}06 \times 10^{23}$ átomos de S em 16,3 g de S.

***Verificação*** Seria possível 16,3 g de S conter um número de átomos inferior ao número de Avogadro? Qual é a massa correspondente ao número de Avogadro de átomos de S?

***Exercício*** Calcule o número de átomos em 0,551 g de potássio (K).

Enxofre elementar ($S_8$) constituído por oito átomos de S ligados em forma de anel.

Problemas semelhantes: 3.20, 3.21.

### Revisão de conceitos

Utilize a Tabela Periódica e a Figura 3.2 para determinar quais dos seguintes elementos contêm o maior número de átomos: (a) 7,68 g de He, (b) 112 g de Fe e (c) 389 g de Hg.

## 3.3 Massa molecular

Se soubermos as massas atômicas dos átomos de uma molécula, podemos calcular a massa da molécula. A ***massa molecular*** (por vezes designada por *peso molecular*) é a *soma das massas atômicas (em u) dos átomos da molécula.* Por exemplo, a massa molecular de $H_2O$ é

$$2(\text{massa atômica de H}) + \text{massa atômica de O}$$

ou

$$2(1{,}008 \text{ u}) + 16{,}00 \text{ u} = 18{,}02 \text{ u}$$

Multiplica-se a massa atômica de cada elemento pelo número de átomos desse elemento presente na molécula e somam-se contribuições de todos os elementos. O Exemplo 3.5 ilustra esta aproximação.

SO$_2$

## Exemplo 3.5

Calcule as massas moleculares (em u) dos seguintes compostos: (a) dióxido de enxofre ($SO_2$), o gás responsável pela chuva ácida, e (b) cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), um estimulante presente no chá, no café e em alguns refrigerantes de cola.

***Estratégia*** Como as massas atômicas dos diferentes elementos se combinam para fornecer a massa molecular de um composto?

***Resolução*** Para calcularmos a massa molecular, temos de somar todas as massas atômicas existentes na molécula. Para cada elemento, teremos de multiplicar a massa atômica desse elemento pelo seu número de átomos na molécula. As massas atômicas estão na Tabela Periódica (últimas páginas do livro).

(a) Na molécula de $SO_2$ existem dois átomos de O e um átomo de S, então, teremos

$$\text{massa molecular de } SO_2 = 32{,}07 \text{ u} + 2(16{,}00 \text{ u}) = 64{,}07 \text{ u}$$

(b) Na cafeína existem oito átomos de C, 10 átomos de H, quatro átomos de N e dois átomos de O, logo, a massa molecular de $C_8H_{10}N_4O_2$ será igual a

Problemas semelhantes: 3.23, 3.24.

$$8(12{,}01 \text{ u}) + 10(1{,}008 \text{ u}) + 4(14{,}01 \text{ u}) + 2(16{,}00 \text{ u}) = 194{,}20 \text{ u}$$

***Exercício*** Qual é a massa molecular do metanol ($CH_4O$)?

Conhecendo a massa molecular podemos calcular a massa molar de uma molécula ou composto. A massa molar (em gramas) é numericamente igual à massa molecular (em u). Por exemplo, a massa molecular da água é 18,02 u, logo, a sua massa molar é 18,02 g. Note que 1 mol de água pesa 18,02 g e contém $6{,}022 \times 10^{23}$ *moléculas* de $H_2O$, tal como 1 mol de carbono elementar contém $6{,}022 \times 10^{23}$ *átomos* de carbono.

Nos Exemplos 3.6 e 3.7 vemos como o conhecimento da massa molar permite calcular o número de mols e de átomos individuais em uma dada quantidade de um composto.

CH$_4$

Gás metano em combustão em um fogão.

## Exemplo 3.6

O metano ($CH_4$) é o principal componente do gás natural. Quantos mols de $CH_4$ há em 6,07 g de $CH_4$?

***Estratégia*** É dada uma quantidade em gramas de $CH_4$ e pede-se a conversão para mols de $CH_4$. Qual é o fator de conversão mais adequado para transformar gramas em mols? Teremos de encontrar o fator de conversão apropriado que anule as unidades gramas para que o resultado seja em mols.

***Resolução*** O fator de conversão utilizado na transformação de gramas em mols será a massa molar. Teremos que calcular em primeiro lugar a massa molar do $CH_4$ e, em seguida, procedemos como no Exemplo 3.5:

$$\begin{aligned}\text{massa molar do } CH_4 &= 12{,}01 \text{ g} + 4(1{,}008 \text{ g})\\ &= 16{,}04 \text{ g}\end{aligned}$$

Como

$$1 \text{ mol } CH_4 = 16{,}04 \text{ g } CH_4$$

o fator de conversão a ser utilizado deverá conter gramas no denominador, anulando esta unidade e permitindo a obtenção do resultado em mols no numerador:

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16{,}04 \text{ g } CH_4}$$

Podemos então escrever

$$6{,}07\ \cancel{g\ CH_4} \times \frac{1\ mol\ CH_4}{16{,}04\ \cancel{g\ CH_4}} = 0{,}378\ mol\ CH_4$$

Concluímos assim que há 0,378 mol de $CH_4$ em 6,07 g de $CH_4$.

***Verificação*** Será que 6,07 g de $CH_4$ é menor do que 1 mol de $CH_4$? Qual é a massa de 1 mol de $CH_4$?

***Exercício*** Calcule o número de mols de clorofórmio ($CHCl_3$) em 198 g de clorofórmio.

Problema semelhante: 3.26.

## Exemplo 3.7

Quantos átomos de hidrogênio há em 25,6 g de ureia [$(NH_2)_2CO$], normalmente utilizada como fertilizante, em rações animais e na manufatura de polímeros? A massa molar da ureia é 60,06 g.

***Estratégia*** Pede-se para resolver a questão em átomos de hidrogênio em 25,6 g de ureia. Não é possível converter diretamente gramas de ureia em átomos de hidrogênio. Que entidade é necessário conhecer antes de podermos converter em átomos? Como o número de Avogadro poderá ser utilizado neste caso? Quantos mols de H há em 1 mol de ureia?

***Resolução*** Para calcular o número de átomos de H, devemos em primeiro lugar converter gramas de ureia em moléculas de ureia. O modo de resolver é idêntico ao do Exemplo 3.2. A fórmula molecular da ureia mostra que há quatro mols de átomos de H em 1 mol de uma mólecula de ureia, assim, a razão molar é 4:1. Sabendo o número de mols dos átomos de H, conseguimos calcular o número de atómos de H usando o número de Avogadro. São necessários dois fatores de conversão: a massa molar e o número de Avogadro. Podemos combinar estas conversões

$$\text{gramas de ureia} \longrightarrow \text{mols de ureia} \longrightarrow \text{mols de H} \longrightarrow \text{átomos de H}$$

em um só cálculo:

$$25{,}6\ \cancel{g\ (NH_2)_2CO} \times \frac{1\ \cancel{mol\ (NH_2)_2CO}}{60{,}06\ \cancel{g\ (NH_2)_2CO}} \times \frac{4\ \cancel{mol\ H}}{1\ \cancel{mol\ (NH_2)_2CO}}$$
$$\times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{H átomos}}{1\ \cancel{mol\ H}} = 1{,}03 \times 10^{24}\ \text{átomos H}$$

***Verificação*** O resultado parece razoável? Quantos átomos de H há em 60,06 g de ureia?

***Exercício*** Quantos átomos de H há em 72,5 g de isopropanol (álcool de fricção), $C_3H_8O$?

Ureia.

Problemas semelhantes: 3.27, 3.28.

Finalmente, repare que, para compostos iônicos, como o NaCl e o MgO, que não contêm unidades moleculares distintas, usamos alternativamente o termo *massa por fórmula*. A fórmula do NaCl consiste em um íon de $Na^+$ e em um íon de $Cl^-$. Assim, a massa por fórmula do NaCl é a massa de uma unidade da fórmula:

$$\text{massa por fórmula do NaCl} = 22{,}99\ u + 35{,}45\ u$$
$$= 58{,}44\ u$$

e a sua massa molar é 58,44 g.

Repare que a massa combinada de um íon $Na^+$ e de um íon $Cl^-$ é igual à massa combinada de um átomo de Na e de um átomo de Cl.

## 3.4 Espectrômetro de massa

O método mais direto e preciso para a determinação de massas atômicas e moleculares é a espectrometria de massa, representada esquematicamente na Figura 3.3. Em um dos tipos de *espectrômetro de massa*, bombardeia-se uma amostra gasosa com um feixe de elétrons de alta energia. Das colisões entre estes elétrons e os átomos (moléculas) gasosos resultam íons positivos, consequência da remoção de um elétron de cada átomo ou molécula. Estes íons positivos (de massa $m$ e carga $e$) são acelerados ao passarem por duas placas carregadas de cargas opostas. À saída, os íons são defletidos para trajetórias circulares por um ímã. O raio da circunferência depende da razão carga/massa (ou seja, $e/m$). Os íons de menor $e/m$ descrevem circunferências maiores do que os de maior $e/m$, de modo que os íons com a mesma carga mas diferentes massas separam-se uns dos outros. A massa de cada íon (e, portanto, a de cada átomo ou molécula que o origina) é determinada a partir da sua amplitude de deflexão. Os íons atingem o detector que registra uma corrente elétrica para cada tipo de íon. Estas correntes são diretamente proporcionais ao número de íons, sendo assim possível determinar a abundância relativa dos isótopos.

O primeiro espectrômetro de massa, desenvolvido nos anos 1920 pelo físico inglês F. W. Aston,[2] é muito primitivo segundo os padrões da atualidade. Apesar disso, ele permitiu demonstrar de forma irrefutável a existência de isótopos – neônio-20 (massa atômica de 19,9924 u e abundância natural de 90,92%) e neônio-22 (massa atômica de 21,9914 u e abundância natural de 8,82%). Com o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de espectrômetros mais sensíveis, descobriu-se um terceiro isótopo estável do neônio, com uma massa atômica de 20,9940 u e abundância natural de 0,257% (Figura 3.4). Este exemplo mostra bem a importância da precisão experimental em uma ciência quantitativa como a Química. As experiências iniciais falharam ao não detectar neônio-21 devido à sua baixa abundância, apenas 0,257% (ou seja, em 10 000 átomos de Ne apenas 26 são de neônio-21). As massas moleculares são determinadas de forma semelhante por meio do espectrômetro de massa.

**Repare que é possível determinar a massa molar de um composto sem conhecer a sua fórmula química.**

### *Revisão de conceitos*

Explique como o espectrômetro de massa permite que os químicos determinem a massa atômica média do cloro que tem dois isótopos estáveis ($^{35}Cl$ e $^{37}Cl$).

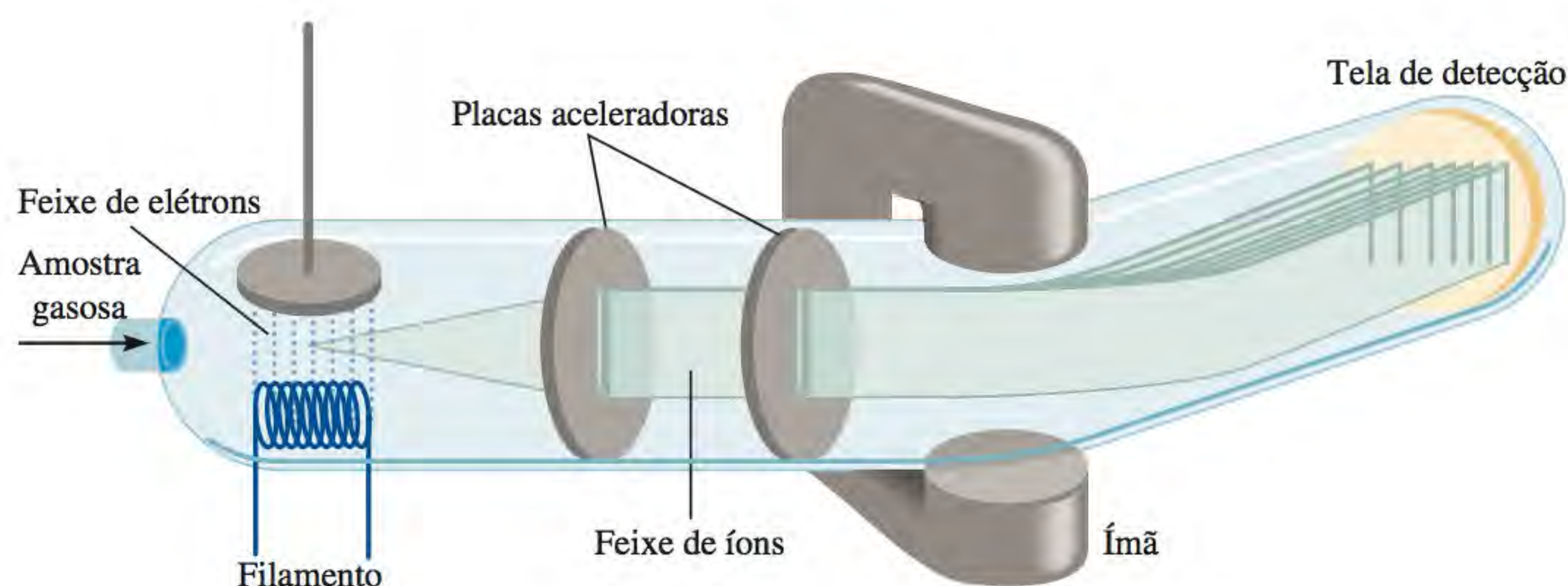



**Figura 3.3** Diagrama de um dos tipos de espectrômetro de massa.

[2] Francis William Aston (1877-1945). Químico e físico inglês. Recebeu o prêmio Nobel de Química em 1922 pelo desenvolvimento do espectrômetro de massa.

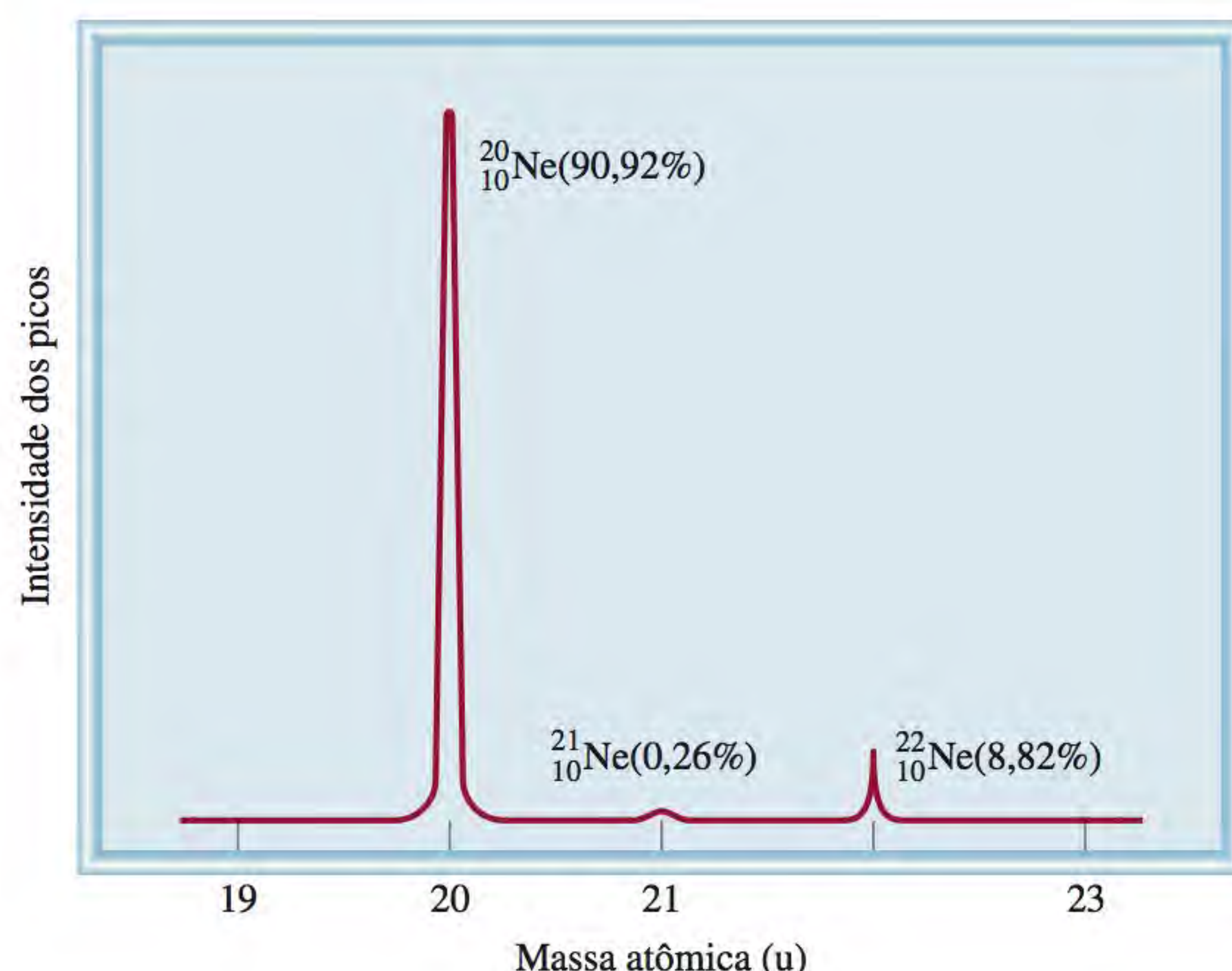



Figura 3.4 O espectro de massa dos três isótopos do neônio.

## 3.5 Composição percentual dos compostos

Como vimos, as fórmulas químicas traduzem a constituição elementar dos compostos. Suponhamos que dispomos de uma amostra de um composto para ser usado em uma certa experiência, mas da qual desconhecemos o grau de pureza. A partir da fórmula conseguimos saber a massa total de cada elemento na amostra. Experimentalmente, obteremos a sua composição percentual. Comparando os dois resultados é possível estimar o grau de pureza da amostra.

A ***composição percentual em massa*** é a *porcentagem em massa de cada elemento em um composto*. A porcentagem de composição é obtida dividindo-se a massa do elemento existente em um mol de composto pela massa molar, e multiplicando em seguida por 100. Matematicamente, a porcentagem de composição de um elemento em um composto é expressa por

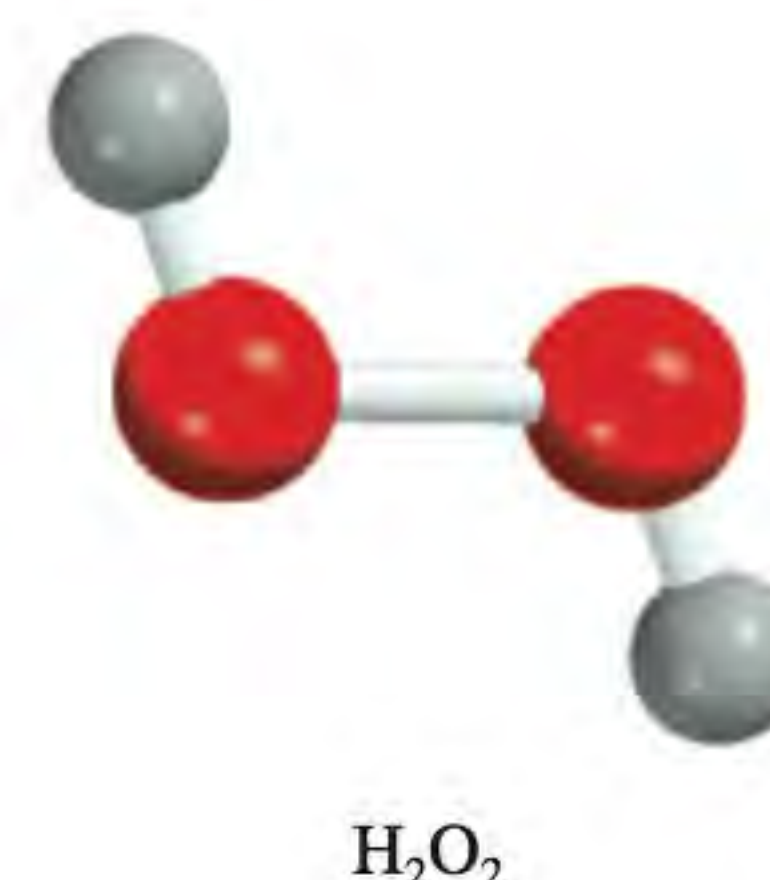
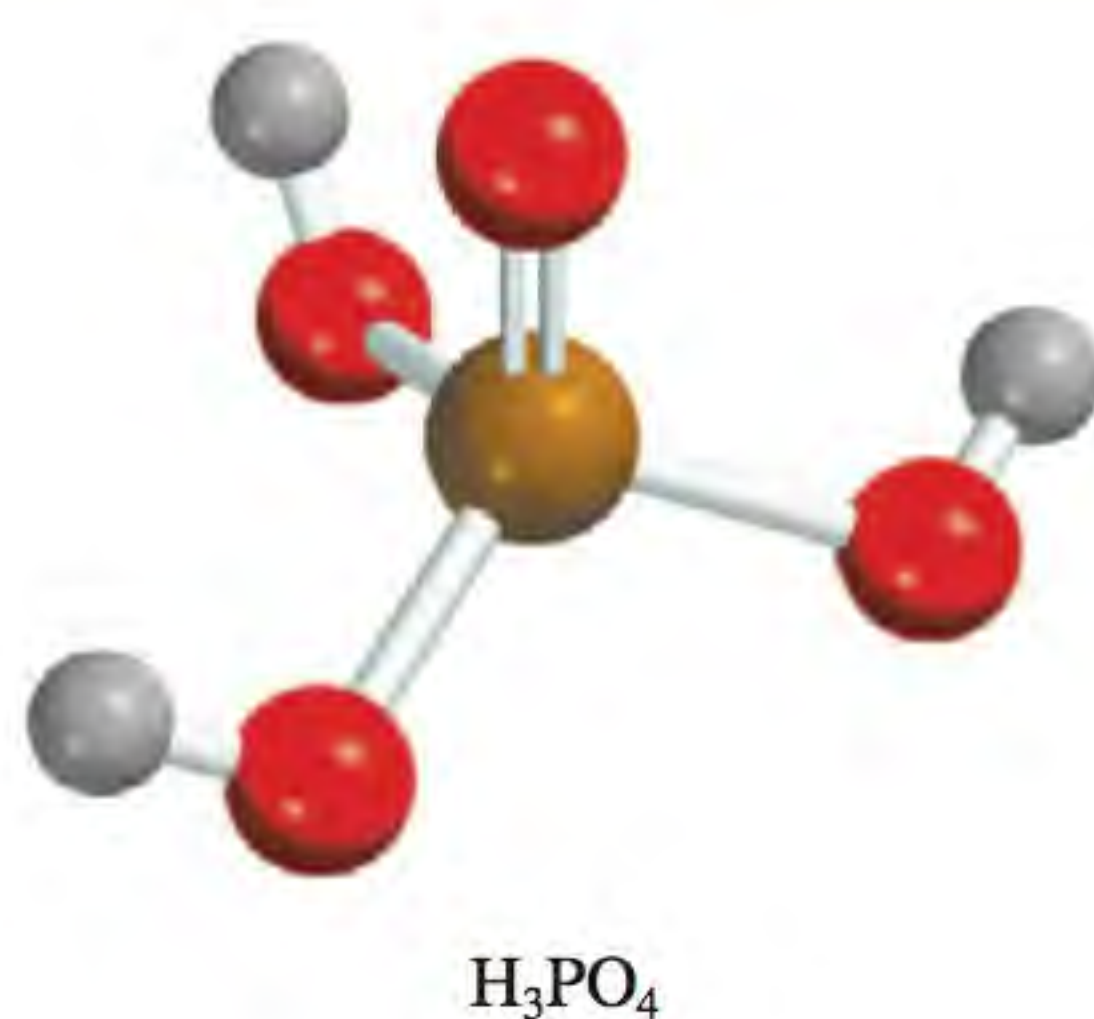
$$\text{porcentagem de composição elementar} = \frac{n \times \text{massa molar do elemento}}{\text{massa molar do composto}} \times 100\% \qquad (3.1)$$

em que $n$ é o número de mols do elemento em 1 mol do composto. Como exemplo, em um mol de peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$) há 2 mols de átomos de H e 2 mols de átomos de O. As massas molares de $H_2O_2$, H e O são, respectivamente, 34,02 g, 1,008 g e 16,00 g. Portanto, a porcentagem de composição do $H_2O_2$ é calculada do seguinte modo:

$$\%H = \frac{2 \times 1{,}008 \text{ g H}}{34{,}02 \text{ g } H_2O_2} \times 100\% = 5{,}926\%$$

$$\%O = \frac{2 \times 16{,}00 \text{ g O}}{34{,}02 \text{ g } H_2O_2} \times 100\% = 94{,}06\%$$

$H_2O_2$

A soma destas porcentagens é 5,926% + 94,06% = 99,99%. A diferença entre este valor e 100% é devido aos arredondamentos feitos nas massas molares dos elementos. Se tivéssemos usado a fórmula empírica HO para os cálculos, teríamos obtido as mesmas porcentagens. Isso ocorre porque tanto a fórmula molecular quanto a fórmula empírica indicam a composição percentual em massa do composto.

$H_3PO_4$

## Exemplo 3.8

O ácido fosfórico ($H_3PO_4$) é um líquido viscoso, incolor, utilizado em detergentes, fertilizantes, cremes dentais e bebidas carbonatadas. Calcule a composição percentual em massa de H, O e P neste ácido.

***Estratégia*** Relembre o procedimento para cálculos de porcentagem. Suponha que dispomos de 1 mol de $H_3PO_4$. A porcentagem em massa de cada elemento (H, O e P) é dada pela combinação da massa molar de cada elemento em 1 mol de $H_3PO_4$ dividida pela massa molar do $H_3PO_4$, e depois multiplicada por 100.

***Resolução*** A massa molar de $H_3PO_4$ é 97,99 g. A porcentagem em massa de cada elemento no $H_3PO_4$ é calculada do seguinte modo:

$$\%H = \frac{3(1{,}008 \text{ g}) \text{ H}}{97{,}99 \text{ g } H_3PO_4} \times 100\% = 3{,}086\%$$

$$\%P = \frac{30{,}97 \text{ g P}}{97{,}99 \text{ g } H_3PO_4} \times 100\% = 31{,}61\%$$

$$\%O = \frac{4(16{,}00 \text{ g}) \text{ O}}{97{,}99 \text{ g } H_3PO_4} \times 100\% = 65{,}31\%$$

***Verificação*** A soma das porcentagens perfaz 100%? A soma das porcentagens é dada por (3,086% + 31,61% + 65,31%) = 100,01%. A diferença entre este valor e 100% é devida aos arredondamentos feitos nas massas molares dos elementos.

Problema semelhante: 3.40.

***Exercício*** Calcule a composição percentual em massa de cada elemento no ácido sulfúrico ($H_2SO_4$).

Se necessário, é possível inverter o processo de resolução seguido no exemplo anterior. Dada a composição percentual em massa de um composto, conseguimos determinar a sua fórmula empírica (Figura 3.5). Como a soma das porcentagens elementares em um composto é igual a 100, é de toda a conveniência supor que partimos de 100 g de composto, como mostra o Exemplo 3.9.

Porcentagem em massa
↓ Converter para gramas e dividir pela massa molar
Mols de cada elemento
↓ Dividir pelo menor número de mols
Razões molares dos elementos
↓ Mudar para subscritos inteiros
Fórmula empírica

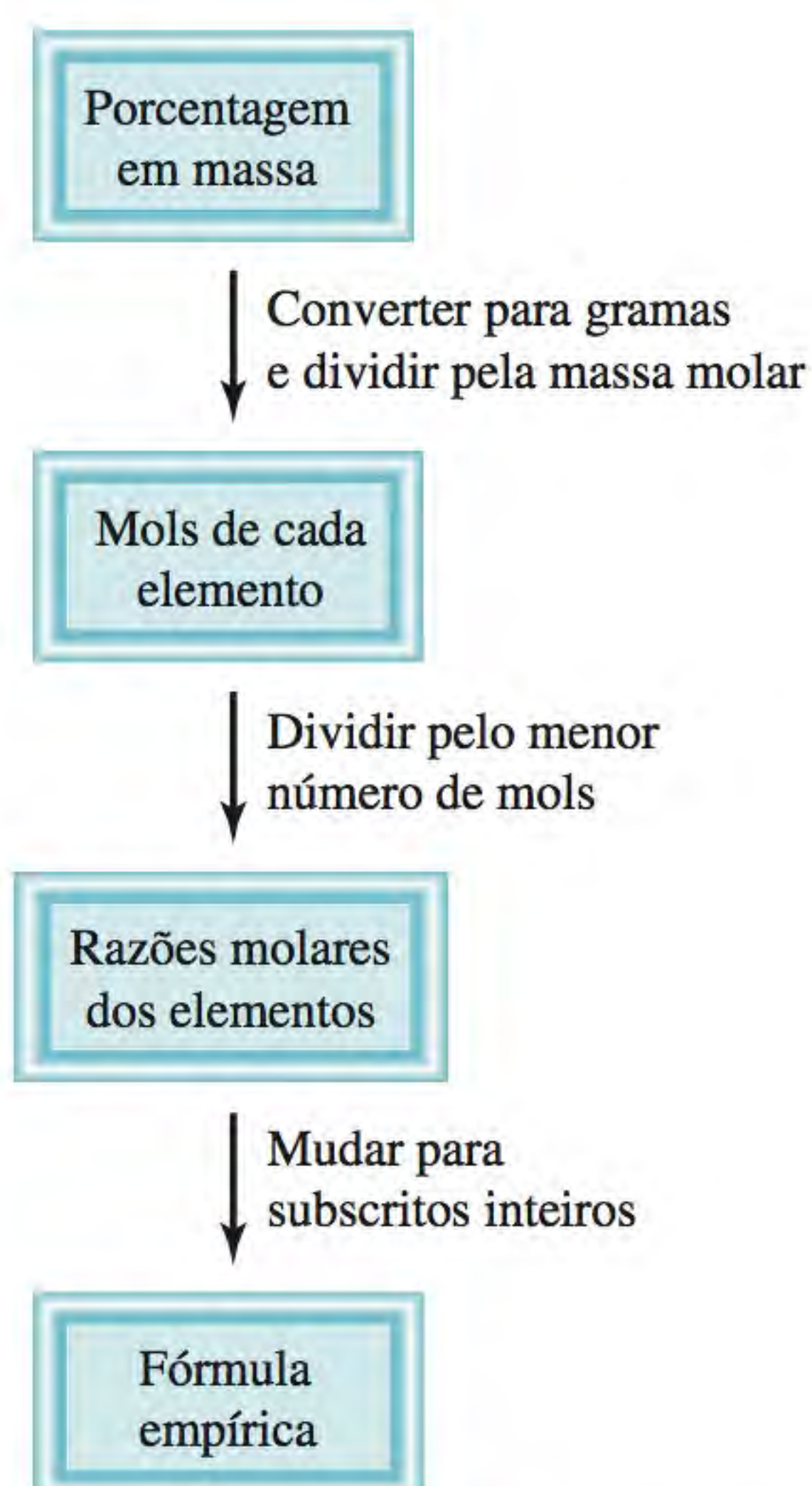



**Figura 3.5** Procedimento para a determinação da fórmula empírica de um composto partindo da sua composição percentual.

## Exemplo 3.9

O ácido ascórbico (vitamina C) é usado no tratamento do escorbuto. A sua composição em massa é 40,92% de carbono (C), 4,58% de hidrogênio (H) e 54,50% de oxigênio (O). Determine a sua fórmula empírica.

***Estratégia*** Nas fórmulas químicas, os índices representam a proporção do número de mols de cada elemento em um mol de composto. Como converter porcentagem em massa em mols? Se considerarmos que dispomos exatamente de 100 g de composto, saberemos a massa de cada elemento existente no composto? Como converter gramas em mols?

***Resolução*** Se supusermos que dispomos de 100 g de ácido ascórbico, então as porcentagens de cada elemento poderão ser convertidas diretamente em gramas. Nesta amostra teremos 40,92 g de C, 4,58 g de H e 54,50 g de O. Como os índices nas fórmulas químicas se referem a número de mols, teremos de converter os gramas de cada elemento em mols. O fator de conversão requerido nesta resolução é a massa molar de cada um dos elementos. Considerando *n* o número de mols de cada elemento, teremos então

$$n_C = 40{,}92 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}01 \text{ g C}} = 3{,}407 \text{ mol C}$$

$$n_H = 4{,}58 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1{,}008 \text{ g H}} = 4{,}54 \text{ mol H}$$

$$n_O = 54{,}50 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16{,}00 \text{ g O}} = 3{,}406 \text{ mol O}$$

Chegamos à fórmula $C_{3,407}H_{4,54}O_{3,406}$, que indica o tipo e a proporção molar dos átomos presentes. Contudo, as fórmulas químicas são escritas com números inteiros. Para converter os índices em números inteiros, começamos dividindo todos eles pelo menor (3,406):

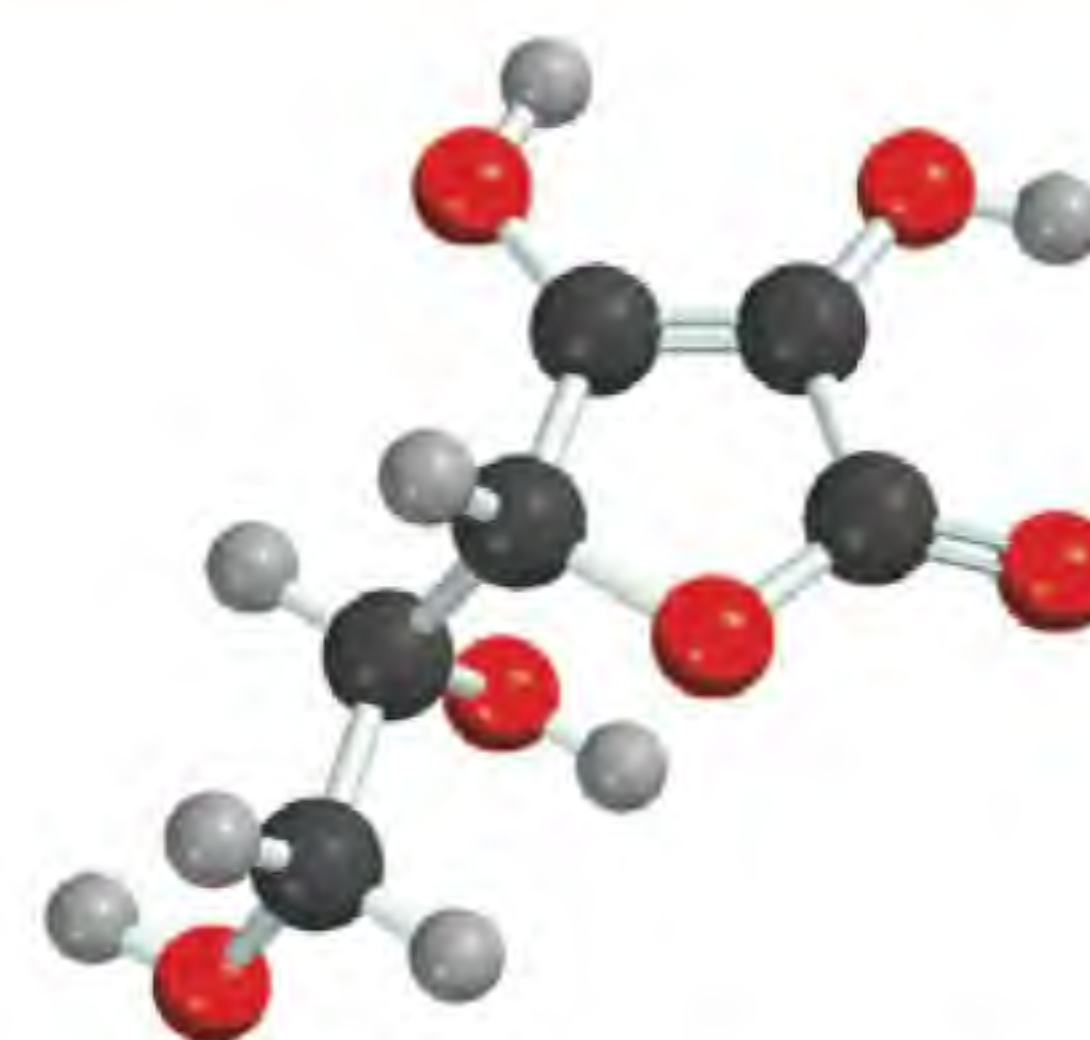
$$\text{C: } \frac{3{,}407}{3{,}406} \approx 1 \quad \text{H: } \frac{4{,}54}{3{,}406} = 1{,}33 \quad \text{O: } \frac{3{,}406}{3{,}406} = 1$$

Em que o sinal ≈ significa "aproximadamente igual a". Ficamos então com a fórmula $CH_{1,33}O$ para o ácido ascórbico. Falta agora converter 1,33, o índice do H, em um número inteiro. Para tal, procederemos por tentativas:

$$1{,}33 \times 1 = 1{,}33$$
$$1{,}33 \times 2 = 2{,}66$$
$$1{,}33 \times 3 = 3{,}99 \approx 4$$

Uma vez que 1,33 × 3 nos dá um valor inteiro (4), multiplicamos todos os índices por 3 e obtemos finalmente a fórmula empírica para o ácido ascórbico $C_3H_4O_3$.

***Verificação*** Os índices da fórmula $C_3H_4O_3$ são na verdade os menores números inteiros?

***Exercício*** Determine a fórmula empírica de um composto cuja composição percentual em massa é: K: 24,75%; Mn: 34,77%; O: 40,51%.

A fórmula molecular do ácido ascórbico é $C_6H_8O_6$.

**Problemas semelhantes: 3.49, 3.50.**

Aos químicos interessa muitas vezes conhecer qual é a massa de um elemento em uma dada quantidade de composto. Na indústria mineira este tipo de informação permite aos cientistas determinar a qualidade do minério. Como a composição percentual em massa dos elementos em uma dada substância pode ser facilmente calculada, este tipo de problema é resolvido com facilidade.

## Exemplo 3.10

A calcopirita ($CuFeS_2$) é o principal minério de cobre. Calcule quantos quilogramas de cobre há em $3{,}71 \times 10^3$ kg de calcopirita.

***Estratégia*** A calcopirita é constituída por Cu, Fe e S. A massa de Cu está relacionada com a porcentagem em massa do cobre no composto. Como se calcula a porcentagem em massa de um elemento?

***Resolução*** As massas molares do Cu e $CuFeS_2$ são, respectivamente, 63,55 g e 183,5 g. A porcentagem em massa de Cu será então

$$\%\text{Cu} = \frac{\text{massa molar Cu}}{\text{massa molar CuFeS}_2} \times 100\%$$
$$= \frac{63{,}55 \text{ g}}{183{,}5 \text{ g}} \times 100\% = 34{,}63\%$$

Para calcular a massa de Cu existente em $3{,}71 \times 10^3$ kg de $CuFeS_2$, temos de converter a porcentagem em fração (ou seja, converter 34,63% em 34,63/100, ou 0,3463) e escrever

$$\text{massa de Cu em CuFeS}_2 = 0{,}3463 \times (3{,}71 \times 10^3 \text{ kg}) = 1{,}28 \times 10^3 \text{ kg}$$

(*Continua*)

Calcopirita.

(*Continuação*)

Problema semelhante: 3.45.

***Verificação*** Como sugestão, repare que a porcentagem em massa de Cu ronda os 33%, de modo que um terço da massa será de Cu; ou seja, $1/3 \times 3{,}71 \times 10^3$ kg $= 1{,}24 \times 10^3$ kg. Este valor, de fato, está de acordo com o resultado obtido na resolução do problema.

***Exercício*** Calcule o número de gramas de Al em 371 g de $Al_2O_3$.

**Revisão de conceitos**

Sem fazer cálculos pormenorizados, estime se a composição percentual em massa de Sr é maior ou menor do que a de S no nitrato de estrôncio [$Sr(NO_3)_2$].

## 3.6 Determinação experimental de fórmulas empíricas

O fato de podermos determinar a fórmula empírica de um composto a partir da sua composição percentual permite-nos identificar experimentalmente os compostos. Procede-se então do seguinte modo: por meio da análise química, conseguimos saber quantos gramas de cada elemento estão presentes em uma dada massa de composto. Em seguida, fazemos a conversão dos gramas de cada elemento para mols. Finalmente, determinamos a fórmula empírica seguindo o método apresentado no Exemplo 3.9.

Consideremos como exemplo o composto etanol. Quando se queima etanol em uma montagem experimental semelhante à representada na Figura 3.6, obtém-se dióxido de carbono ($CO_2$) e água ($H_2O$). Como o gás de entrada não continha na sua composição nem carbono nem hidrogênio, conclui-se que o carbono (C) e o hidrogênio (H) provêm do etanol, bem como provavelmente o oxigênio (O). (No processo de combustão, foi utilizado oxigênio molecular, porém algum oxigênio também pode vir do etanol.)

As massas de $CO_2$ e $H_2O$ produzidas no processo de combustão podem ser determinadas medindo o aumento de massa sofrido pelos absorvedores de $CO_2$ e $H_2O$. Supondo que em uma determinada experiência em que ocorre a combustão de 11,5 g de etanol são produzidos 22,0 g de $CO_2$ e 13,5 g de $H_2O$, podemos calcular a massa de carbono e hidrogênio na amostra de etanol do seguinte modo:

$$\begin{aligned}\text{massa de C} &= 22{,}0 \text{ g } \cancel{CO_2} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol } CO_2}}{44{,}01 \cancel{\text{ g } CO_2}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol C}}}{1 \cancel{\text{ mol } CO_2}} \times \frac{12{,}01 \text{ g C}}{1 \cancel{\text{ mol C}}} \\ &= 6{,}00 \text{ g C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{massa de H} &= 13{,}5 \text{ g } \cancel{H_2O} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol } H_2O}}{18{,}02 \cancel{\text{ g } H_2O}} \times \frac{2 \cancel{\text{ mol H}}}{1 \cancel{\text{ mol } H_2O}} \times \frac{1{,}008 \text{ g H}}{1 \cancel{\text{ mol H}}} \\ &= 1{,}51 \text{ g H}\end{aligned}$$

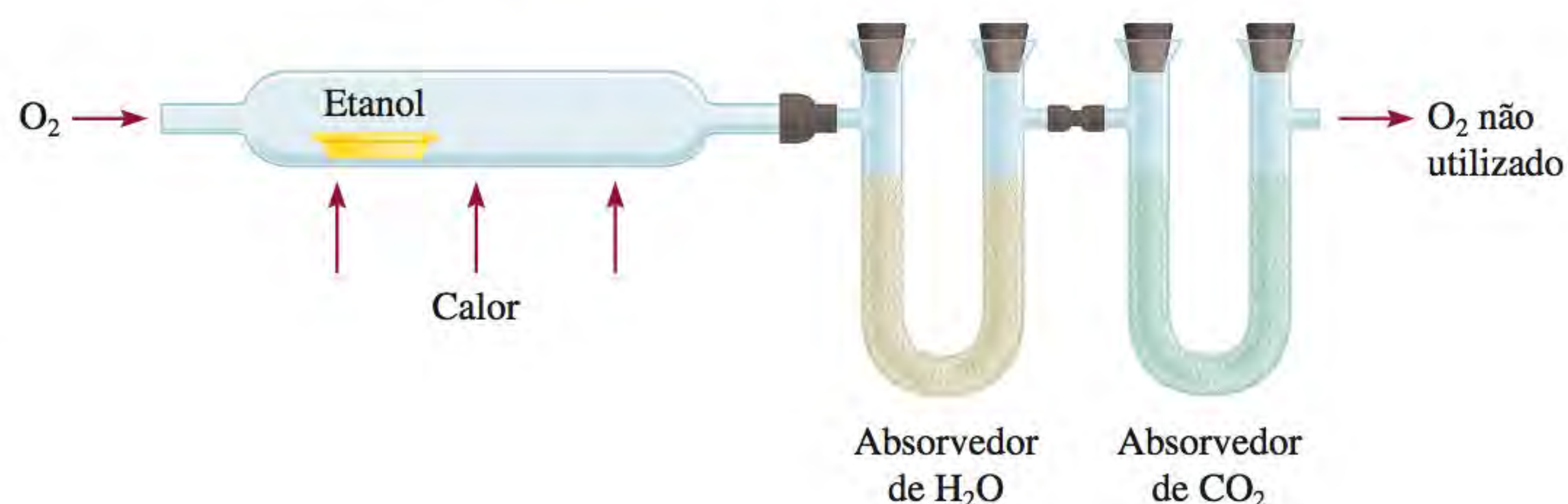



**Figura 3.6** Montagem experimental para a determinação da fórmula empírica do etanol. Os absorvedores são substâncias capazes de reter água e dióxido de carbono, respectivamente.

Deste modo, 11,5 g de etanol contêm 6,00 g de carbono e 1,51 g de hidrogênio. A massa restante será de oxigênio, ou seja

$$\begin{aligned}\text{massa de O} &= \text{massa total amostra} - (\text{massa de C} + \text{massa de H})\\ &= 11{,}5\text{ g} - (6{,}00\text{ g} + 1{,}51\text{ g})\\ &= 4{,}0\text{ g}\end{aligned}$$

O número de mols de cada elemento em 11,5 g de etanol será

$$\text{mols de C} = 6{,}00\ \cancel{\text{g C}} \times \frac{1\text{ mol C}}{12{,}01\ \cancel{\text{g C}}} = 0{,}500\text{ mol C}$$

$$\text{mols de H} = 1{,}51\ \cancel{\text{g H}} \times \frac{1\text{ mol H}}{1{,}008\ \cancel{\text{g H}}} = 1{,}50\text{ mol H}$$

$$\text{mols de O} = 4{,}0\ \cancel{\text{g O}} \times \frac{1\text{ mol O}}{16{,}00\ \cancel{\text{g O}}} = 0{,}25\text{ mol O}$$

Então, a fórmula do etanol será $C_{0,50}H_{1,5}O_{0,25}$ (arredondamos o número de mols considerando dois algarismos significativos). Como o número de átomos deve ser um número inteiro, dividimos os índices por 0,25 (o índice menor) e obtemos a fórmula empírica $C_2H_6O$.

Agora entendemos melhor o adjetivo "empírico", que significa "baseado apenas em observações experimentais". A fórmula empírica do etanol foi determinada a partir da análise do composto em termos da sua composição elementar. Não é necessário saber como os átomos se ligam entre si na molécula do etanol.

A fórmula molecular do etanol é igual à sua fórmula empírica.

## Determinação de fórmulas moleculares

A fórmula calculada a partir da composição percentual em massa é sempre a fórmula empírica do composto, visto que os coeficientes estão reduzidos ao seu menor valor inteiro. Para calcular a fórmula molecular do referido composto, temos de conhecer, além de sua fórmula empírica, um valor *aproximado* de sua massa molar. Sabendo que a massa molar de um composto deverá ser um múltiplo inteiro da massa molar de sua fórmula empírica, será muito útil o uso da massa molar do composto na determinação de sua fórmula molecular, conforme demonstrado no Exemplo 3.11.

## Exemplo 3.11

Uma amostra de um composto contém 30,46% de nitrogênio e 69,54 de composição percentual em massa de oxigênio, conforme determinado em um espectrômetro de massa. Em outra experiência separada, determinou-se que a massa molar do composto estava entre 90 e 95 g. Determine a fórmula molecular e a massa molar exata do composto.

***Estratégia*** Para determinar a fórmula molecular, primeiro necessitamos conhecer a sua fórmula empírica. Como converter gramas em mols? Por comparação entre os valores da massa molar empírica e experimental conseguimos descobrir a relação entre as fórmulas empírica e molecular.

***Resolução*** Começamos pressupondo que há 100 g de composto. Em seguida, cada uma das porcentagens do composto pode ser convertida diretamente em gramas; isto é, 30,46 g de N e 69,54 g de O. O valor de $n$ representa o número de mols de cada elemento, de modo que

$$n_N = 30{,}46\ \cancel{\text{g N}} \times \frac{1\text{ mol N}}{14{,}01\ \cancel{\text{g N}}} = 2{,}174\text{ mol N}$$

$$n_O = 69{,}54\ \cancel{\text{g O}} \times \frac{1\text{ mol O}}{16{,}00\ \cancel{\text{g O}}} = 4{,}346\text{ mol O}$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Assim, chegamos à fórmula $N_{2,174}O_{4,346}$, que identifica os elementos, bem como a razão entre os átomos presentes. Contudo, as fórmulas químicas são escritas utilizando números inteiros. Dividindo os índices pelo menor deles (2,174), vamos tentar encontrar os números inteiros adequados. Após os arredondamentos necessários, chegamos a $NO_2$ como fórmula empírica do composto em estudo.

A fórmula molecular pode ser igual à fórmula empírica ou a algum múltiplo inteiro (por exemplo, dois, três, quatro ou mais vezes a fórmula empírica). Ao relacionar a massa molar real com a massa molar da fórmula empírica, determinamos a razão numérica entre a fórmula empírica e a molecular. A massa molar da fórmula empírica do $NO_2$ é:

$$\text{massa molar empírica} = 14{,}01\text{ g} + 2(16{,}00\text{ g}) = 46{,}01\text{ g}$$

Em seguida, determinamos a razão entre a massa molar e a massa molar empírica

$$\frac{\text{massa molar}}{\text{massa molar empírica}} = \frac{90\text{ g}}{46{,}01\text{ g}} \approx 2$$

A massa molar é o dobro da massa molar empírica, isto é, existem duas unidades $NO_2$ em cada molécula do composto, e a fórmula molecular é $(NO_2)_2$, ou $N_2O_4$.

A massa molar real do composto é o dobro da massa molar empírica, ou seja, 2 (46,01g), ou 92,02 g, que está na realidade entre 90 e 95 g.

$N_2O_4$

***Verificação*** Note que, na determinação da fórmula molecular a partir da fórmula empírica, necessitamos saber apenas a massa molar *aproximada* do composto, visto que a verdadeira massa molar é um múltiplo inteiro (1×, 2×, 3×, ...) da massa molar empírica. Contudo, a razão (massa molar/massa molar empírica) terá sempre um valor muito próximo de um número inteiro.

**Problemas semelhantes: 3.52, 3.53, 3.54.**

***Exercício*** Um composto constituído por boro (B) e hidrogênio (H) contém 6,444 g de B e 1,803 g de H. A sua massa molar é aproximadamente 30 g. Qual é sua fórmula molecular?

***Revisão de conceitos***

Qual é a fórmula molecular de um composto que contém apenas carbono e hidrogênio se a combustão de 1,05 g do composto produz 3,30 g de $CO_2$ e 1,35 g de $H_2O$ e a sua massa molar é de cerca de 70 g?

## 3.7 Reações químicas e equações químicas

Tendo visto as massas dos átomos e das moléculas, vamos em seguida observar o que acontece aos átomos e às moléculas em uma ***reação química***, *um processo no qual uma substância (ou substâncias) se transforma(m) em uma ou mais novas substâncias*. Para se comunicarem entre si, os químicos estabeleceram uma forma padrão de representar essas transformações, usando equações químicas. Uma ***equação química*** *usa símbolos químicos para mostrar o que acontece durante uma reação química.* Nesta seção aprenderemos a escrever equações químicas e a balanceá-las.

### Escrevendo reações químicas

Considere o que acontece quando hidrogênio gasoso ($H_2$) entra em combustão com o ar (que contém oxigênio, $O_2$) para formar água ($H_2O$)

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (3.2)$$

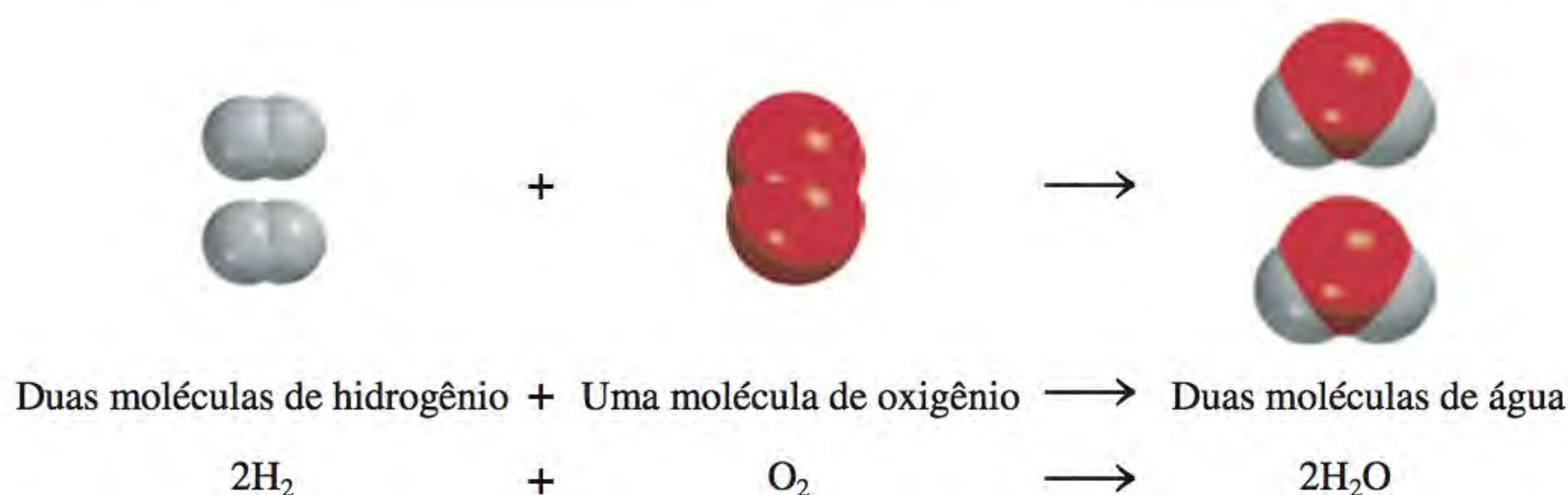



**Figura 3.7** Três formas de representar a combustão do hidrogênio. De acordo com a lei da conservação da massa, o número de cada tipo de átomo deve ser igual em ambos os lados da equação.

onde o símbolo "+" significa "reage com" e a seta significa "para formar". Assim, esta expressão simbólica pode ser lida do seguinte modo: "o hidrogênio molecular reage com o oxigênio molecular para formar água". Considera-se que a reação ocorre da esquerda para a direita, conforme indicado pela seta.

No entanto, a Equação (3.2) não está completa, pois há o dobro dos átomos de oxigênio no lado esquerdo da seta (dois) em relação aos do lado direito (um). Para concordar com a lei da conservação da massa, deve haver o mesmo número de cada tipo de átomo em ambos os lados da seta; isto é, precisamos ter tantos átomos no final da reação quantos tínhamos antes de ela se iniciar. Podemos *balancear* a Equação (3.2) adicionando um coeficiente apropriado (2, neste caso) antes de $H_2$ e de $H_2O$:

Usamos a lei da conservação de massa como guia para equilibrar equações químicas.

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Quando o coeficiente é 1, como no caso do $O_2$, ele é omitido.

Esta *equação química balanceada* mostra que "duas moléculas de hidrogênio podem combinar-se, ou reagir, com uma molécula de oxigênio para formar duas moléculas de água" (Figura 3.7). Visto que a razão do número de moléculas é igual à razão do número de mols, a equação também pode ser lida deste modo: "2 mols de moléculas de hidrogênio reagem com 1 mol de moléculas de oxigênio para formar 2 mols de moléculas de água". Como conhecemos a massa de um mol de cada uma destas substâncias, também podemos interpretar a equação como "4,04 g de $H_2$ reagem com 32,00 g de $O_2$ para formar 36,04 g de $H_2O$". Estas três formas de ler a equação estão resumidas na Tabela 3.1.

Referimo-nos a $H_2$ e a $O_2$ na Equação (3.2) como ***reagentes***, que são *as substâncias de partida em uma reação química.* A água é o **produto**, que é a *substância formada como resultado da reação química.* Então, uma equação química é a forma mais prática de um químico descrever uma reação. Por convenção, em uma equação química os reagentes são escritos do lado esquerdo da seta, e os produtos, do lado direito da seta:

$$\text{reagentes} \longrightarrow \text{produtos}$$

Como informação adicional, os químicos frequentemente indicam os estados físicos dos reagentes e dos produtos usando as letras *g*, *l* e *s* para mostrar se a substância é gasosa, líquida ou sólida, respectivamente. Como exemplo,

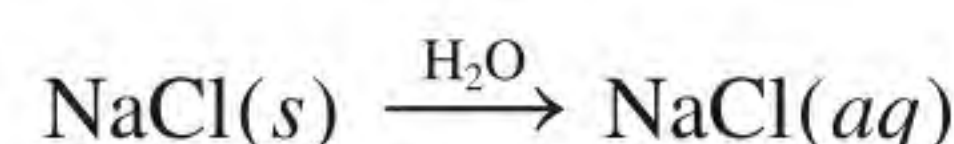
$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$
$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$

O procedimento para o balanceamento de equações químicas encontra-se na página 92.

**Tabela 3.1** Interpretação de uma equação química

| | | | |
|---|---|---|---|
| $2H_2$ | $+ O_2$ | ⟶ | $2H_2O$ |
| Duas moléculas | + uma molécula | ⟶ | duas moléculas |
| 2 mols | + 1 mol | ⟶ | 2 mols |
| 2(2,02 g) = 4,04 g | + 32,00 g | ⟶ | 2(18,02 g) = 36,04 g |
| 36,04 g reagente | | | 36,04 g produto |

Para mostrar o que acontece quando se dissolve cloreto de sódio (NaCl) em água, escrevemos

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} NaCl(aq)$$

onde *aq* designa o meio aquoso (ou seja, em água). Ao escrever $H_2O$ acima da seta indica-se o processo físico de dissolução de uma substância em água, embora ele possa ser omitido para simplificação.

O conhecimento dos estados físicos dos reagentes e dos produtos é especialmente útil em laboratório. Por exemplo, quando brometo de potássio (KBr) e nitrato de prata ($AgNO_3$) reagem em um meio aquoso, forma-se um sólido, brometo de prata (AgBr). Esta reação pode ser representada pela equação:

$$KBr(aq) + AgNO_3(aq) \longrightarrow KNO_3(aq) + AgBr(s)$$

Se os estados físicos dos reagentes e dos produtos não forem dados, uma pessoa pouco informada poderia tentar esta reação misturando brometo de potássio e nitrato de prata ambos sólidos. Estes sólidos reagiriam muito lentamente ou poderiam mesmo não reagir. Imaginando o processo a um nível microscópico, vemos que para que se forme um produto como brometo de prata, é necessário que os íons $Ag^+$ e $Br^-$ entrem em contato uns com os outros. No entanto, no estado sólido estes íons estão fixos nas suas posições e têm pouca mobilidade. (Este é um exemplo de como podemos explicar um fenômeno imaginando o que se passa ao nível molecular, como foi discutido na Seção 1.2.)

## Balanceamento de equações químicas

Suponhamos que queiramos escrever uma equação para descrever uma reação química que acabou de ser realizada no laboratório. Como devemos proceder? Como sabemos a identidade dos reagentes, podemos escrever as suas fórmulas químicas. A identidade dos produtos de reação é mais difícil de estabelecer. Para o caso de reações simples, muitas vezes é possível prever o(s) produto(s). Para reações mais complexas, que envolvam três ou mais produtos, os químicos talvez necessitem realizar mais experiências a fim de verificar a presença de compostos específicos.

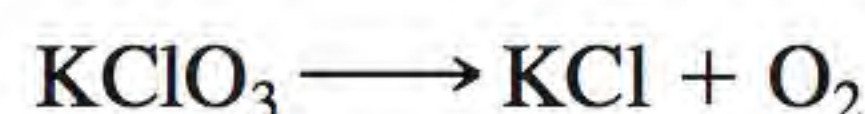
Uma vez identificados todos os reagentes e produtos da reação e tendo escrito corretamente as suas fórmulas, podemos agrupá-los na sequência convencional – os reagentes no lado esquerdo separados dos produtos no lado direito por uma seta. A equação escrita deste modo pode *não estar balanceada*; ou seja, o número de cada tipo de átomo em ambos os lados da equação pode não ser igual. Em geral, podemos balancear uma equação química por meio dos seguintes passos:

1. Identifique todos os reagentes e produtos e escreva de forma correta as fórmulas no lado esquerdo e direito da equação, respectivamente.
2. Comece o balanceamento da equação experimentando coeficientes adequados que nos deem o mesmo número de átomos de cada elemento em ambos os lados da equação. Podemos mudar os coeficientes (números que precedem as fórmulas), mas não os índices (números no meio das fórmulas). Mudar os índices altera a identidade da substância. Por exemplo, $2NO_2$ significa "duas moléculas de dióxido de nitrogênio", mas se duplicarmos os índices, teremos $N_2O_4$, que é a fórmula do tetróxido de dinitrogênio, um composto completamente diferente.
3. Primeiro procure os elementos que aparecem apenas uma vez em cada lado da equação e com igual número de átomos em cada lado: as fórmulas contendo estes elementos devem ter o mesmo coeficiente. Logo, não é necessário neste momento ajustar os coeficientes destes elementos. Em seguida, procure os elementos que aparecem apenas uma vez em cada lado da equação, mas com número de átomos diferente. Acertar estes elemen-

tos. Finalmente, acertar os elementos que aparecem em duas ou mais fórmulas de um mesmo lado da equação.

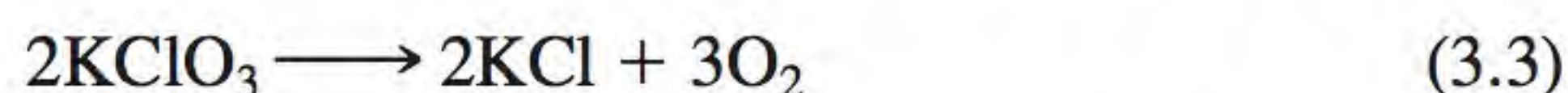
4. Verifique a equação balanceada para se certificar de que o número total de cada tipo de átomo em ambos os lados da seta da equação é o mesmo.

Consideremos um exemplo específico. No laboratório, pequenas quantidades de oxigênio gasoso podem ser preparadas por aquecimento de clorato de potássio ($KClO_3$). Os produtos da reação são oxigênio gasoso ($O_2$) e cloreto de potássio (KCl). A partir destas informações, podemos escrever

$$KClO_3 \longrightarrow KCl + O_2$$

(Para simplificar, omitimos os estados físicos dos reagentes e produtos.) Os três elementos (K, Cl e O) aparecem apenas uma vez em cada lado da equação, mas apenas K e Cl aparecem com igual número de átomos em ambos os lados. Assim, $KClO_3$ e KCl devem ter o mesmo coeficiente. O passo seguinte consiste em igualar o número de átomos de oxigênio em ambos os lados da equação. Visto que há três átomos de O no lado esquerdo e dois átomos de O no lado direito da equação, podemos balancear os átomos de O colocando 2 antes de $KClO_3$ e 3 antes de $O_2$.

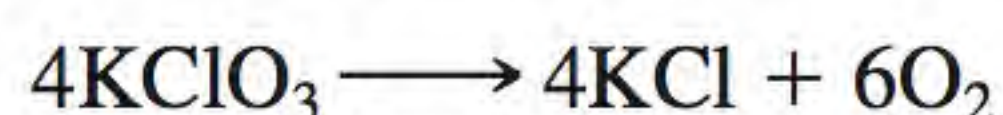
$$2KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O_2$$

Finalmente, balanceamos os átomos de K e Cl colocando 2 antes de KCl:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \qquad (3.3)$$

Como verificação final, elaboramos uma tabela de balanceamento para os reagentes e produtos em que o número entre parênteses indica o número de átomos de cada elemento.

| **Reagentes** | **Produtos** |
|---|---|
| K (2) | K (2) |
| Cl (2) | Cl (2) |
| O (6) | O (6) |

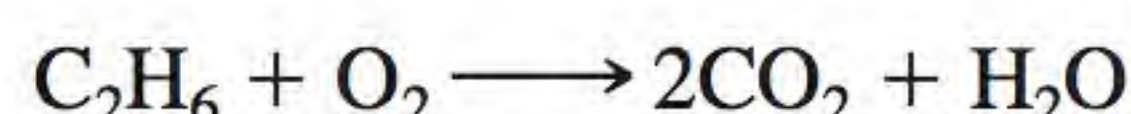
Note que a equação também poderia ser balanceada com coeficientes múltiplos de 2 (para $KClO_3$), de 2 (para KCl) e de 3 (para $O_2$); por exemplo

$$4KClO_3 \longrightarrow 4KCl + 6O_2$$

No entanto, no balanceamento de equações, deve-se usar o *menor e mais simples* dos conjuntos possíveis de todos os coeficientes inteiros. A Equação (3.3) está de acordo com esta convenção.

Consideremos agora o exemplo da combustão (ou seja, a queima) do etano ($C_2H_6$) em oxigênio ou ar, que origina como produtos de reação dióxido de carbono ($CO_2$) e água. A equação não balanceada é

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

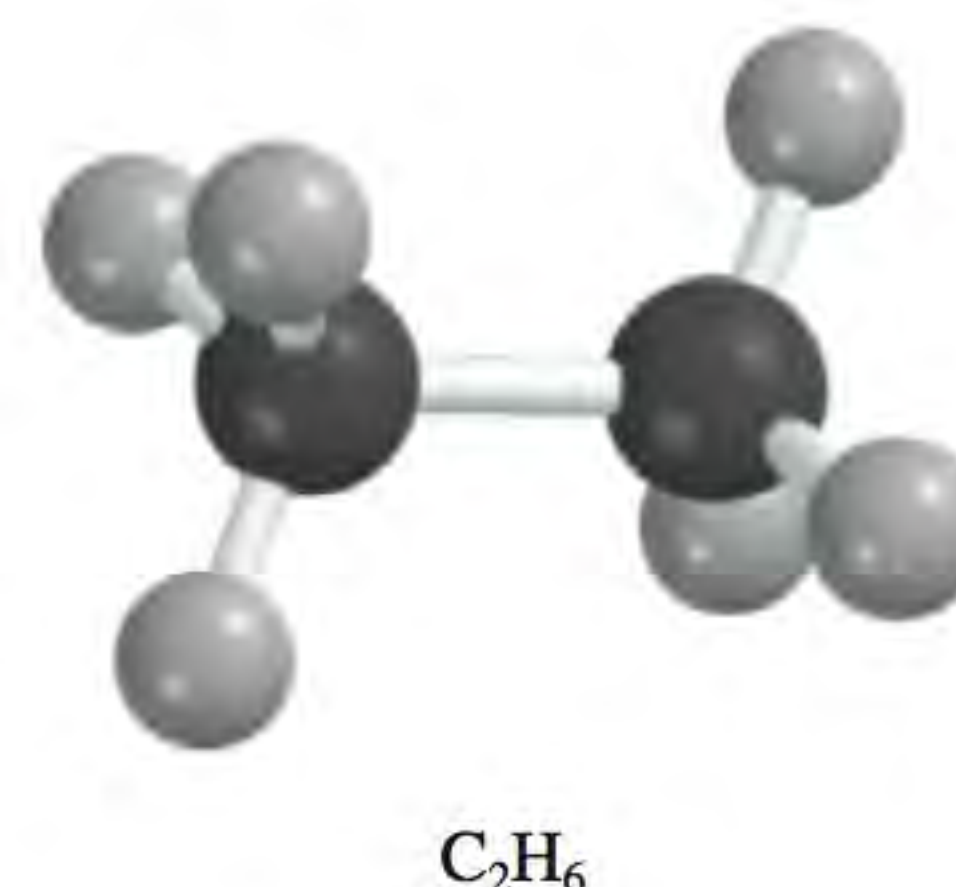
Observamos que o número de átomos é diferente em ambos os lados da equação para qualquer um dos elementos (C, H e O). Vemos ainda que C e H aparecem apenas uma vez em cada lado da equação; O aparece em dois compostos no lado direito ($CO_2$ e $H_2O$). Para balancear os átomos de C, colocamos um 2 antes do $CO_2$:

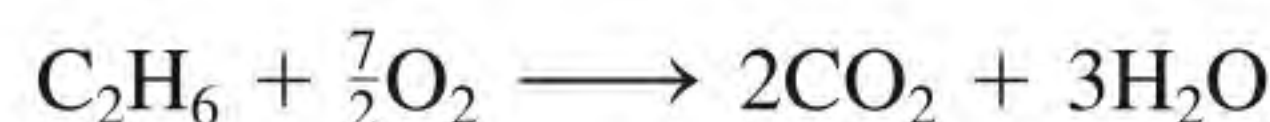
$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Para balancear os átomos de H, colocamos um 3 antes do $H_2O$:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Nesta altura, os átomos de C e H estão balanceados, mas os átomos de O não, porque há sete átomos de O no lado direito e apenas dois no lado esquerdo da

O aquecimento do clorato de potássio produz o oxigênio, que suporta a combustão de uma lasca de madeira.

$C_2H_6$

equação. A desigualdade de átomos de O pode ser eliminada escrevendo $\frac{7}{2}$ antes do $O_2$ no lado esquerdo:

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

A "lógica" do uso do coeficiente $\frac{7}{2}$ é explicada pelo fato de existirem sete átomos de oxigênio no lado direito da equação, mas apenas um par de átomos ($O_2$) no lado esquerdo. Para acertá-los, devemos ter em conta quantos *pares* de átomos de oxigênio são necessários para igualar sete átomos de oxigênio. Assim, como 3,5 pares de sapatos igualam sete sapatos, $\frac{7}{2}O_2$ igualam sete átomos de oxigênio. Como a seguinte correspondência mostra, a equação agora está balanceada:

| Reagentes | Produtos |
|---|---|
| C (2) | C (2) |
| H (6) | H (6) |
| O (7) | O (7) |

No entanto, normalmente preferimos exprimir os coeficientes como números inteiros e não como frações. Assim, multiplicamos toda a equação por 2 para converter $\frac{7}{2}$ em 7:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

A correspondência final é

| Reagentes | Produtos |
|---|---|
| C (4) | C (4) |
| H (12) | H (12) |
| O (14) | O (14) |

Note que os coeficientes utilizados no balanceamento da equação anterior são os menores dos conjuntos possíveis de números inteiros.

No Exemplo 3.12 continuamos balanceando equações químicas.

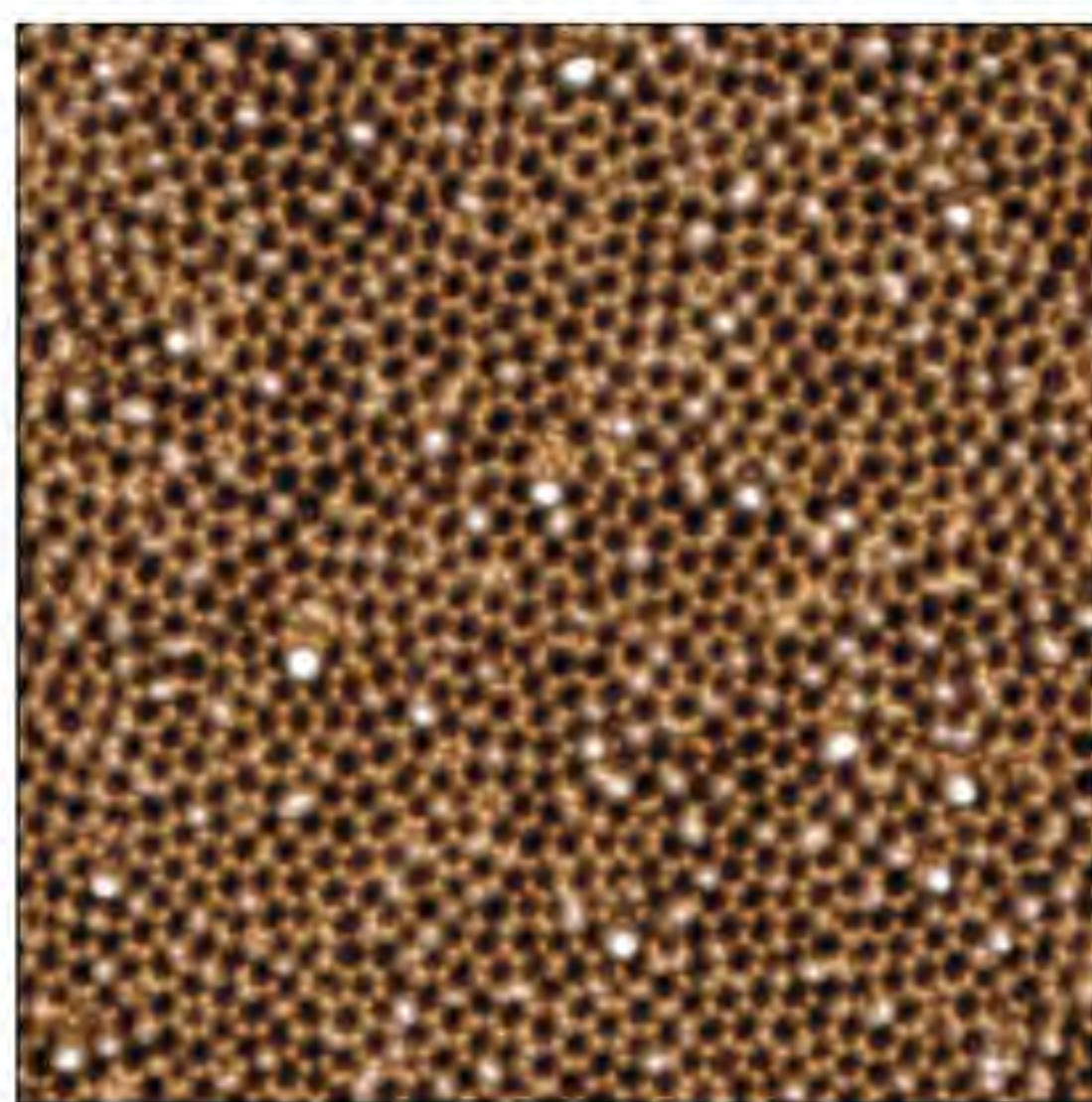



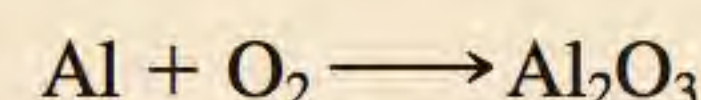
Imagem em escala atômica do óxido de alumínio.

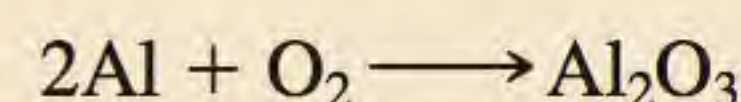
## Exemplo 3.12

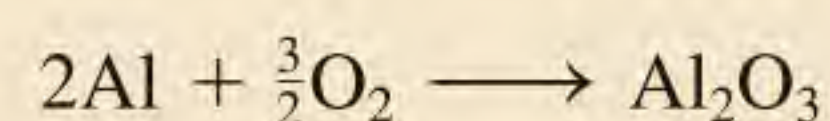
Quando o alumínio metálico é exposto ao ar, forma-se à sua superfície uma camada protetora de óxido de alumínio ($Al_2O_3$). Esta camada evita reações posteriores entre o alumínio e o oxigênio, e esta é a razão pela qual as latas de bebidas em alumínio não são corroídas. (No caso do ferro, a ferrugem, ou óxido de ferro(III), que se forma é demasiado porosa para proteger o ferro metálico que se encontra por baixo e assim o enferrujamento continua.) Escreva a equação balanceada para a formação do $Al_2O_3$.

***Estratégia*** Lembre-se de que as fórmulas dos elementos e dos compostos não podem ser alteradas ao balancear as equações químicas. O balanceamento da equação química é feito colocando os coeficientes apropriados antes das fórmulas. Siga o procedimento descrito na página 92.

***Resolução*** A equação não balanceada é

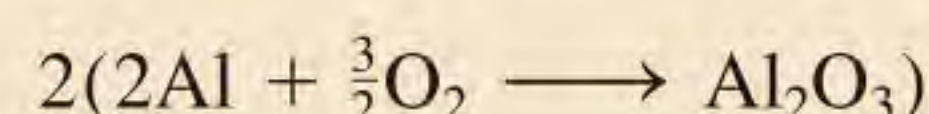
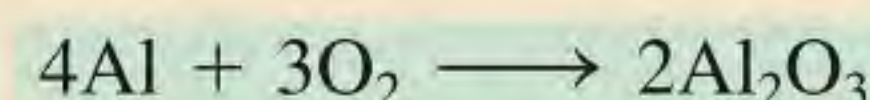
$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Em uma equação balanceada, o número e o tipo de átomos de cada lado da equação devem ser os mesmos. Vemos que o Al tem um átomo no lado dos reagentes e dois átomos no lado dos produtos. Para acertar os átomos de Al, colocamos um 2 antes do Al no lado dos reagentes.

$$2Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Há dois átomos de O no lado dos reagentes e três átomos de O no lado dos produtos. Para acertar os átomos de O colocamos o coeficiente 3/2 antes do $O_2$ no lado dos reagentes.

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Esta é a equação balanceada. Contudo, as equações deverão ser acertadas com o menor dos conjuntos possíveis de números inteiros. Assim, multiplicamos toda a equação por 2 para obter como coeficientes números inteiros.

$$2(2Al + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3)$$

ou

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

***Verificação*** Para uma equação estar balanceada, o número e o tipo de átomos em cada lado da equação devem ser os mesmos. A verificação final é feita da seguinte forma:

| Reagentes | Produtos |
|---|---|
| Al (4) | Al (4) |
| O (6) | O (6) |

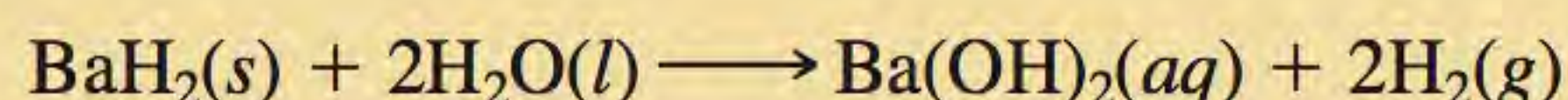
A equação está balanceada. Os coeficientes também foram reduzidos para o menor número inteiro.

***Exercício*** Faça o balanceamento da equação representativa da reação entre o óxido de ferro(III), $Fe_2O_3$, e o monóxido de carbono (CO) de forma a obter ferro (Fe) e dióxido de carbono ($CO_2$).

Problemas semelhantes: 3.59, 3.60.

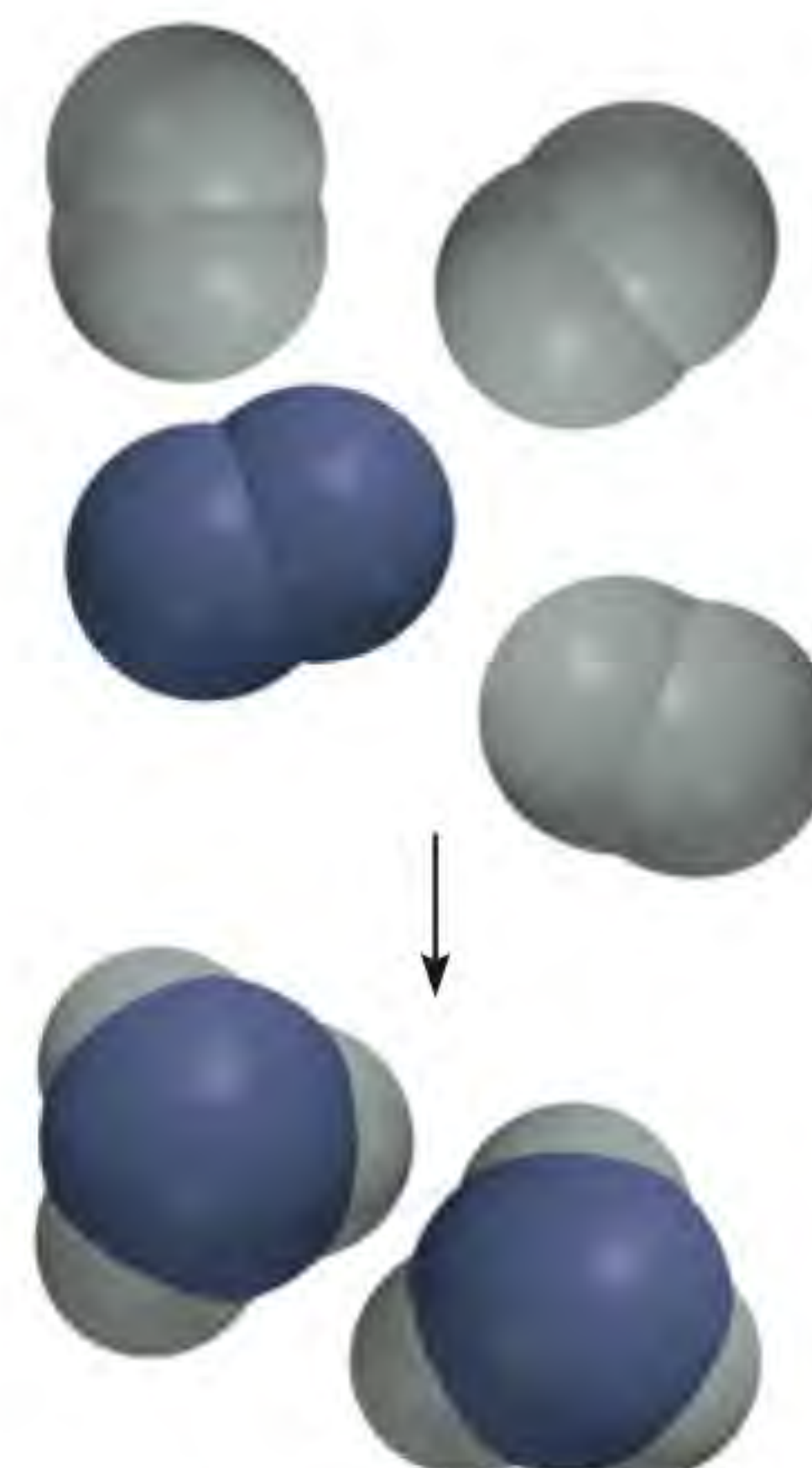
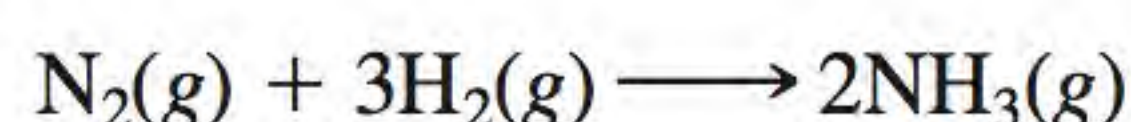
### Revisão de conceitos

Que partes da equação mostrada aqui são essenciais para uma equação balanceada e que partes são úteis se quisermos efetuar a reação no laboratório?

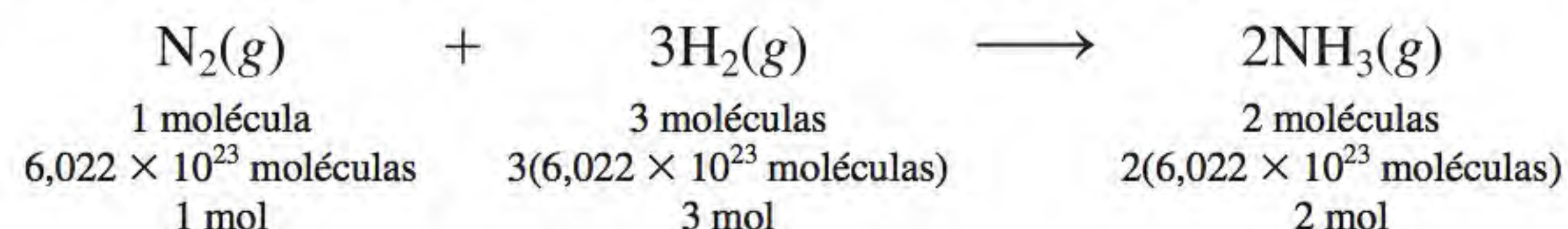
$$BaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$$

## 3.8 Quantidades de reagentes e produtos

A pergunta básica normalmente feita em química laboratorial é: "Qual é a quantidade de produto que se formará a partir de determinadas quantidades de materiais de partida (reagentes)?" Ou, em outros casos, teremos de colocar a questão ao contrário: "Qual é a quantidade de material de partida que será necessária para obter uma determinada quantidade de produto?". Para interpretar quantitativamente uma reação química, teremos de recorrer ao nosso conhecimento sobre massas molares e ao conceito de mol. ***Estequiometria*** *é o estudo quantitativo de reagentes e produtos em uma reação química.*

Independentemente de as unidades adotadas para reagentes (ou produtos) serem mols, gramas, litros (para gases) ou qualquer outra unidade, usamos mols para determinar a quantidade de produto formada em uma reação química. Este modo é designado por ***método do mol***, que significa simplesmente que *os coeficientes estequiométricos em uma equação química podem ser interpretados como o número de mols de cada substância.* Por exemplo, a produção industrial de amônia é feita pela síntese a partir do hidrogênio e do nitrogênio do seguinte modo:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Síntese do $NH_3$ a partir de $H_2$ e $N_2$.

Os coeficientes estequiométricos mostram que uma molécula de $N_2$ reage com três moléculas de $H_2$ para formar duas moléculas de $NH_3$. Percebe-se que o número relativo de mols é o mesmo que o número relativo de moléculas:

| $N_2(g)$ | + | $3H_2(g)$ | $\longrightarrow$ | $2NH_3(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 molécula | | 3 moléculas | | 2 moléculas |
| $6,022 \times 10^{23}$ moléculas | | $3(6,022 \times 10^{23}$ moléculas) | | $2(6,022 \times 10^{23}$ moléculas) |
| 1 mol | | 3 mol | | 2 mol |

Assim, esta equação pode ser lida como "2 mols de $N_2$ gasoso combinam-se com 3 mols de $H_2$ gasoso para formar 2 mols de $NH_3$ gasoso". Nos cálculos estequiométricos, dizemos que 3 mols de $H_2$ são equivalentes a 2 mols de $NH_3$, ou seja,

$$3 \text{ mol } H_2 \simeq 2 \text{ mol } NH_3$$

em que o símbolo $\simeq$ significa "estequiometricamente equivalente a" ou apenas "equivalente a". Estas relações permitem escrever os seguintes fatores de conversão

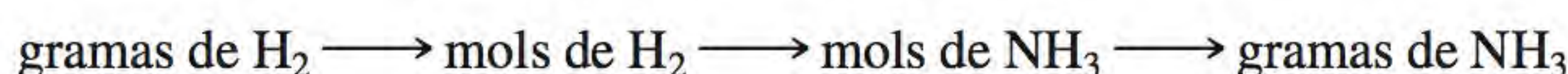
$$\frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } NH_3} \quad \text{e} \quad \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2}$$

Da mesma forma, temos que 1 mol de $N_2 \simeq$ 2 mols de $NH_3$ e 1 mol de $N_2 \simeq$ 3 mols de $H_2$.

Consideremos um exemplo simples em que 6,0 mols de $H_2$ reagem completamente com $N_2$ para formar $NH_3$. Para calcular a quantidade em mols de $NH_3$ produzida, utilizamos o fator de conversão que contém $H_2$ no denominador e escrevemos

$$\text{mols de } NH_3 \text{ produzidos} = 6,0 \cancel{\text{mol } H_2} \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \cancel{\text{mol } H_2}} = 4,0 \text{ mol } NH_3$$

Suponhamos agora que 16,0 g de $H_2$ reagem completamente com $N_2$ para formar $NH_3$. Quantos gramas de $NH_3$ serão obtidos? Para efetuarmos este cálculo, devemos ter em conta que, neste caso, a correspondência entre $H_2$ e $NH_3$ é deduzida a partir da relação molar na equação balanceada. Portanto, temos que converter, em primeiro lugar, gramas de $H_2$ em mols de $H_2$, calcular os mols correspondentes de $NH_3$ e, em seguida, convertê-los em gramas de $NH_3$. Os passos de conversão são os seguintes

$$\text{gramas de } H_2 \longrightarrow \text{mols de } H_2 \longrightarrow \text{mols de } NH_3 \longrightarrow \text{gramas de } NH_3$$

Primeiro convertemos 16,0 g de $H_2$ em mols de $H_2$, usando a massa molar de $H_2$ como fator de conversão:

$$\text{mols de } H_2 = 16,0 \cancel{\text{g } H_2} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2,016 \cancel{\text{g } H_2}} = 7,94 \text{ mol } H_2$$

Em seguida, calculamos o número de mols de $NH_3$ produzido

$$\text{mols de } NH_3 = 7,94 \cancel{\text{mol } H_2} \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \cancel{\text{mol } H_2}} = 5,29 \text{ mol } NH_3$$

Finalmente, calculamos a massa de $NH_3$ produzido em gramas usando a massa molar de $NH_3$ como fator de conversão

$$\text{g de } NH_3 = 5,29 \cancel{\text{mol } NH_3} \times \frac{17,03 \text{ g } NH_3}{1 \cancel{\text{mol } NH_3}} = 90,1 \text{ g } NH_3$$

Estes três passos de cálculo podem ser agrupados em um só do seguinte modo:

$$\text{g de } NH_3 = 16,0 \cancel{\text{g } H_2} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } H_2}}{2,016 \cancel{\text{g } H_2}} \times \frac{2 \cancel{\text{mol } NH_3}}{3 \cancel{\text{mol } H_2}} \times \frac{17,03 \text{ g } NH_3}{1 \cancel{\text{mol } NH_3}}$$
$$= 90,1 \text{ g } NH_3$$

Massa (g) do composto A

Usar a massa molar (g/mol) do composto A

Mols do composto A

Usar a razão molar de A e B a partir da equação balanceada

Mols do composto B

Usar massa molar (g/mol) do composto B

Massa (g) do composto B

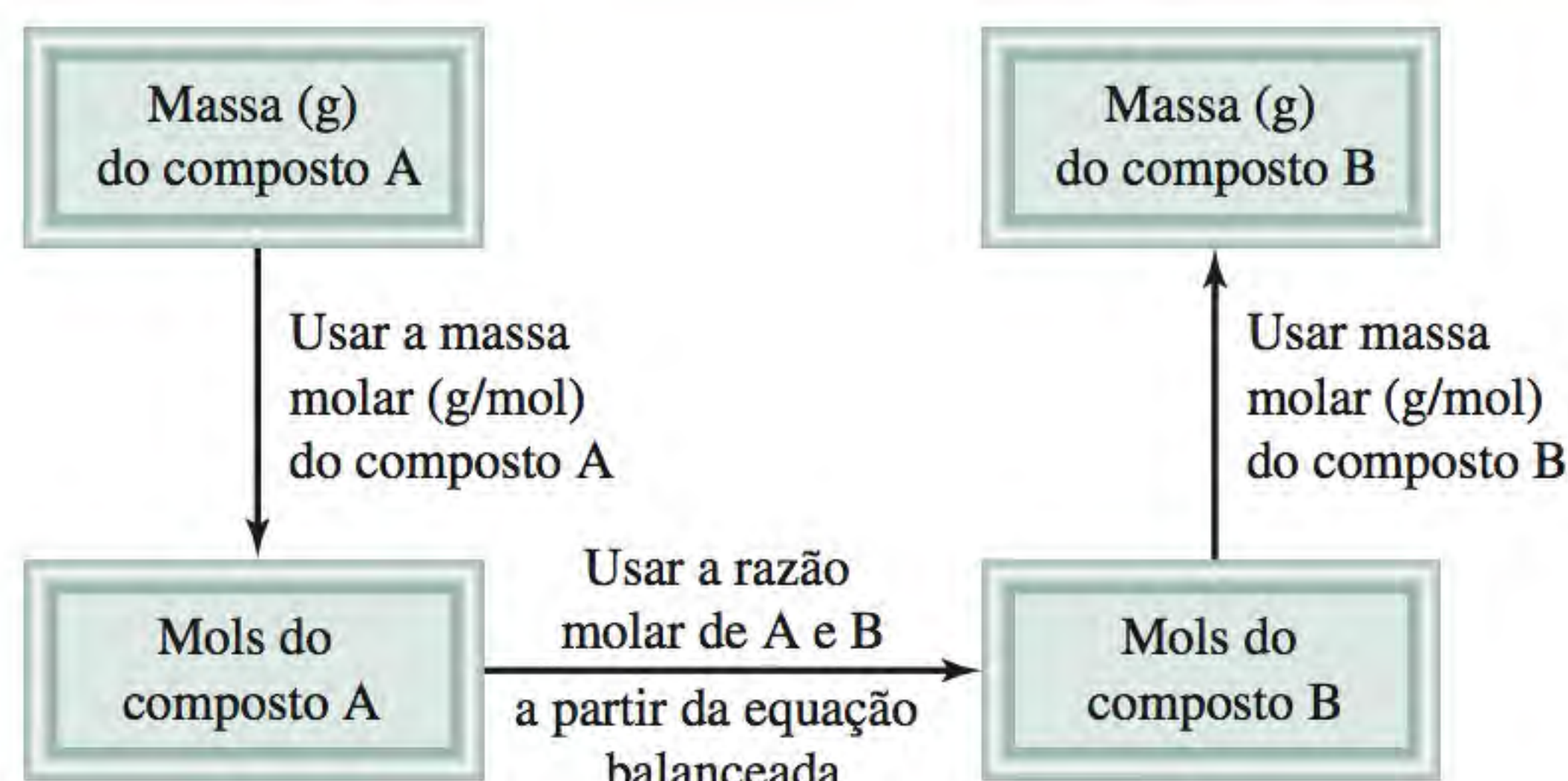



**Figura 3.8** Três tipos de cálculos estequiométricos baseados no método do mol.

De modo similar, determinamos a massa em gramas de $N_2$ consumida nesta reação. Os passos da conversão são os seguintes

$$\text{gramas de } H_2 \longrightarrow \text{mol de } H_2 \longrightarrow \text{mol de } N_2 \longrightarrow \text{gramas de } N_2$$

Utilizando a relação 1 mol $N_2 \simeq$ 3 mols $H_2$, escrevemos

$$\text{g de } N_2 = 16{,}0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}016 \text{ g } H_2} \times \frac{1 \text{ mol } N_2}{3 \text{ mol } H_2} \times \frac{28{,}02 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} = 74{,}1 \text{ g } N_2$$

A abordagem genérica para resolver problemas de estequiometria é resumida a seguir.

1. Escreva a equação balanceada da reação.
2. Converta o valor dado do reagente (em gramas ou em outras unidades) para o número de mols.
3. Utilize a razão molar da equação balanceada para calcular o número de mols do produto formado.
4. Converta os mols do produto em gramas (ou em outras unidades) do produto.

A Figura 3.8 mostra essas etapas. Talvez você tenha de calcular a quantidade do reagente necessário para formar uma quantidade específica de produto. Nesses casos, podemos reverter os passos mostrados na Figura 3.8.

Os Exemplos 3.13 e 3.14 ilustram a aplicação desta abordagem.

## Exemplo 3.13

Os alimentos que comemos são degradados ou digeridos no nosso organismo com o objetivo de fornecer energia para o crescimento e as funções vitais. Uma equação global para este complexo processo representa a degradação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) em dióxido de carbono ($CO_2$) e água ($H_2O$):

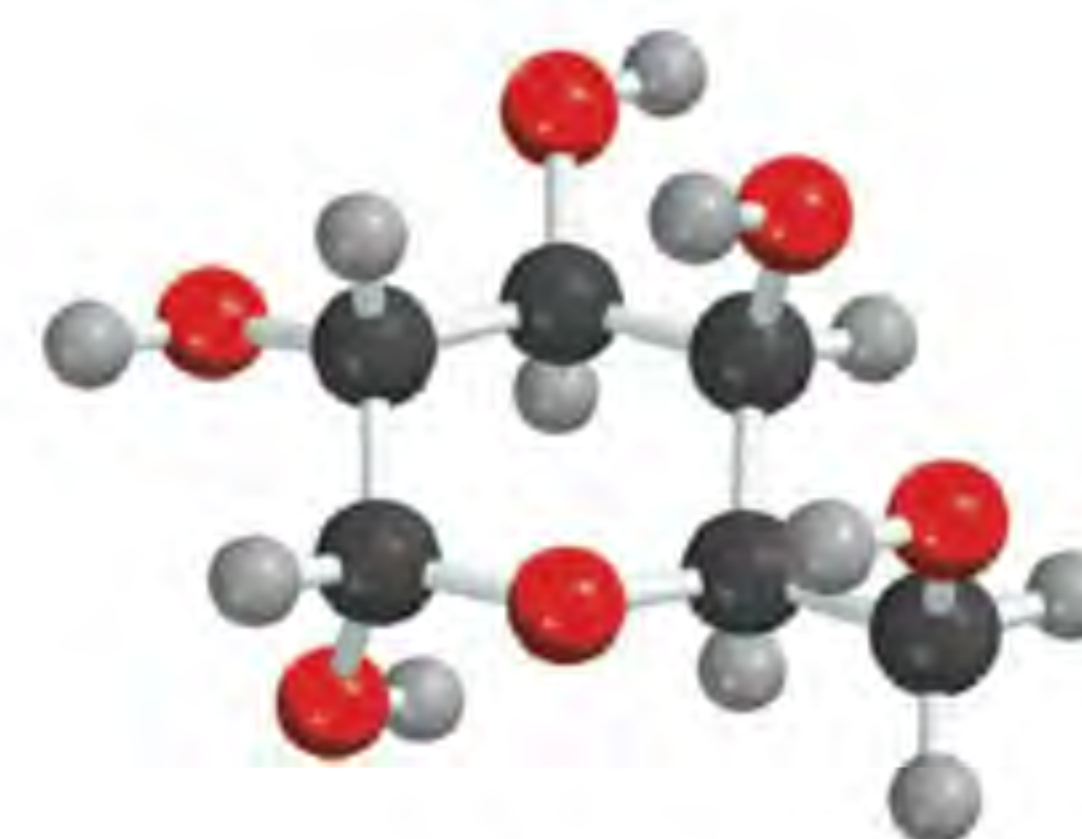
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Se 856 g de $C_6H_{12}O_6$ forem consumidos por uma pessoa durante um certo período de tempo, qual será a massa de $CO_2$ produzida?

$C_6H_{12}O_6$

***Estratégia*** Consultando a equação química balanceada, como comparar as quantidades de $C_6H_{12}O_6$ e $CO_2$? Podemos compará-las com base na *razão molar* se a equação estiver balanceada. Dispondo de gramas de $C_6H_{12}O_6$, como obter mols de $C_6H_{12}O_6$? Uma vez determinados os mols de $CO_2$, usando a razão molar a partir da equação balanceada, como convertê-los em gramas de $CO_2$?

***Solução*** Seguimos os passos anteriores e a Figura 3.8.

(*Continua*)

(*Continuação*)

*Passo 1:* A equação balanceada é dada no problema.

*Passo 2:* Para converter gramas de $C_6H_{12}O_6$ para mols de $C_6H_{12}O_6$, escrevemos

$$856\ \cancel{g\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{1\ mol\ C_6H_{12}O_6}{180{,}2\ \cancel{g\ C_6H_{12}O_6}} = 4{,}750\ mol\ C_6H_{12}O_6$$

*Passo 3:* A partir da razão molar verificamos que 1 mol $C_6H_{12}O_6 \simeq$ 6 mols $CO_2$. Portanto, o número de mols de $CO_2$ formado é

$$4{,}750\ \cancel{mol\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{6\ mol\ CO_2}{1\ \cancel{mol\ C_6H_{12}O_6}} = 28{,}50\ mol\ CO_2$$

*Passo 4:* Finalmente, o número de gramas de $CO_2$ formado é dado por

$$28{,}50\ \cancel{mol\ CO_2} \times \frac{44{,}01\ g\ CO_2}{1\ \cancel{mol\ CO_2}} = 1{,}25 \times 10^3\ g\ CO_2$$

Depois de algumas operações, podemos combinar os passos da conversão

$$\text{gramas de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{mols de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{mols de } CO_2 \longrightarrow \text{gramas de } CO_2$$

em uma única equação:

$$\text{massa de } CO_2 = 856\ \cancel{g\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{1\ \cancel{mol\ C_6H_{12}O_6}}{180{,}2\ \cancel{g\ C_6H_{12}O_6}} \times \frac{6\ \cancel{mol\ CO_2}}{1\ \cancel{mol\ C_6H_{12}O_6}} \times \frac{44{,}01\ g\ CO_2}{1\ \cancel{mol\ CO_2}}$$

$$= 1{,}25 \times 10^3\ g\ CO_2$$

***Verificação*** A resposta parece razoável? A massa de $CO_2$ produzida deve ser maior do que a massa de $C_6H_{12}O_6$ que reagiu, apesar de a massa molar do $CO_2$ ser consideravelmente menor do que a massa molar do $C_6H_{12}O_6$? Qual é a razão molar entre o $CO_2$ e o $C_6H_{12}O_6$?

Problema semelhante: 3.72.

***Exercício*** O metanol ($CH_3OH$) entra em combustão com o ar de acordo com a seguinte equação

$$2CH_3OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Se forem utilizados 209 g de metanol em um processo de combustão, qual é a massa de $H_2O$ produzida?

Reação do lítio com a água com produção de hidrogênio gasoso.

## Exemplo 3.14

Todos os metais alcalinos reagem com a água para produzir hidrogênio gasoso e o correspondente hidróxido do metal alcalino. Uma reação típica é a do lítio com a água:

$$2Li(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2LiOH(aq) + H_2(g)$$

Quantos gramas de Li são necessários para produzir 9,89 g de $H_2$?

***Estratégia*** A questão pede o número de gramas de reagente (Li) para formar uma quantidade específica de produto ($H_2$). Portanto, precisamos inverter os passos mostrados na Figura 3.8. A partir da Equação 2, vemos que 2 mols Li $\simeq$ 1 mol $H_2$.

***Solução*** Os passos da conversão são os seguintes

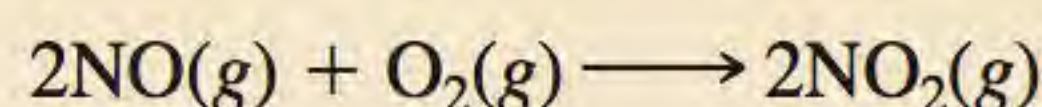
$$\text{gramas de } H_2 \longrightarrow \text{mols de } H_2 \longrightarrow \text{mols de Li} \longrightarrow \text{gramas de Li}$$

Combinando estes passos em uma equação, escrevemos

$$9{,}89\ \cancel{g\ H_2} \times \frac{1\ \cancel{mol\ H_2}}{2{,}016\ \cancel{g\ H_2}} \times \frac{2\ \cancel{mol\ Li}}{1\ \cancel{mol\ H_2}} \times \frac{6{,}941\ g\ Li}{1\ \cancel{mol\ Li}} = 68{,}1\ g\ Li$$

***Verificação*** Há cerca de 5 mols de $H_2$ em 9,89 g de $H_2$, então precisamos de 10 mols de Li. A partir da massa molar aproximada de Li (7 g), a resposta parece razoável?

***Exercício*** A reação entre o óxido nítrico (NO) e o oxigênio para formar dióxido de nitrogênio ($NO_2$) é um passo fundamental na formação do *smog* fotoquímico:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Quantos gramas de $O_2$ são necessários para produzir 2,21 g de $NO_2$?

Problema semelhante: 3.66.

### Revisão de conceitos

Qual das seguintes declarações é a correta para a equação apresentada a seguir?

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(a) São produzidos 6 g de $H_2O$ por 4 g de $NH_3$ reagente.
(b) É produzido 1 mol de NO por mol de $NH_3$ reagente.
(c) São produzidos 2 mols de NO por 3 mols de $O_2$ reagente.

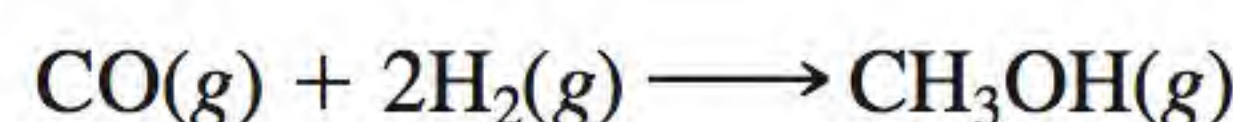
Animação
Reagente limitante

## 3.9 Reagentes limitantes

Quando um químico realiza uma reação química, os reagentes não se encontram normalmente presentes em ***quantidades estequiométricas*** exatas, ou seja, *nas proporções indicadas pela equação balanceada.* Como o objetivo de qualquer reação é a transformação dos reagentes iniciais na máxima quantidade de produto, é frequente a utilização em excesso de um dos reagentes para assegurar que o mais caro seja completamente convertido no produto desejado. Como consequência, no final da reação, alguns materiais de partida ficarão por reagir. *O reagente consumido em primeiro lugar* é designado por ***reagente limitante,*** visto que a quantidade máxima do produto formado depende da quantidade inicial deste reagente. Quando todo este reagente é consumido, não se pode mais formar produtos. ***Reagentes em excesso*** são os *reagentes presentes em quantidades superiores às necessárias para reagir com a quantidade de reagente limitante existente*.

O conceito de reagente limitante é semelhante à relação entre homens e mulheres em um concurso de dança em um clube. Se há 14 homens e apenas 9 mulheres, apenas 9 pares mulher/homem podem competir. Cinco homens ficarão de fora, sem par. O número de mulheres *limita,* então, o número de homens que podem dançar neste concurso, logo, há um *excesso* de homens.

Considere a síntese industrial do metanol ($CH_3OH$) a partir do monóxido de carbono e do hidrogênio a temperaturas elevadas:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

Suponha que inicialmente dispomos de 4 mols de CO e 6 mols de $H_2$ (Figura 3.9). Um modo de determinar qual dos dois reagentes é o reagente limitante baseia-se no cálculo do número de mols de $CH_3OH$ que será obtido a partir das quantidades iniciais de CO e $H_2$. Da definição de reagente limitante, sabemos

Antes do início da reação

Depois da reação completa

$H_2$ CO $CH_3OH$

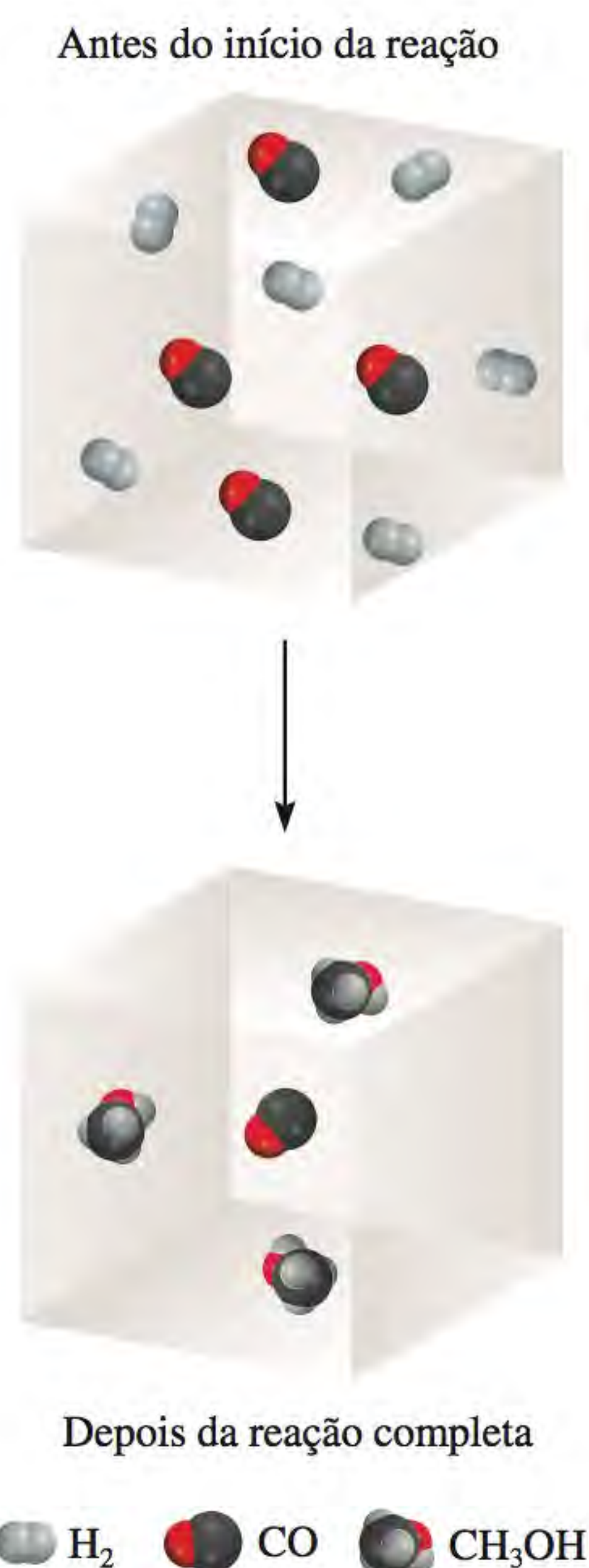



**Figura 3.9** No início da reação, há seis moléculas de $H_2$ e sete moléculas de CO. No final, todas as moléculas de $H_2$ reagiram e apenas restou uma molécula de CO. Assim, a molécula de $H_2$ é o reagente limitante, e o CO, o reagente em excesso. Cada molécula também pode ser considerada um mol de substância nesta reação.

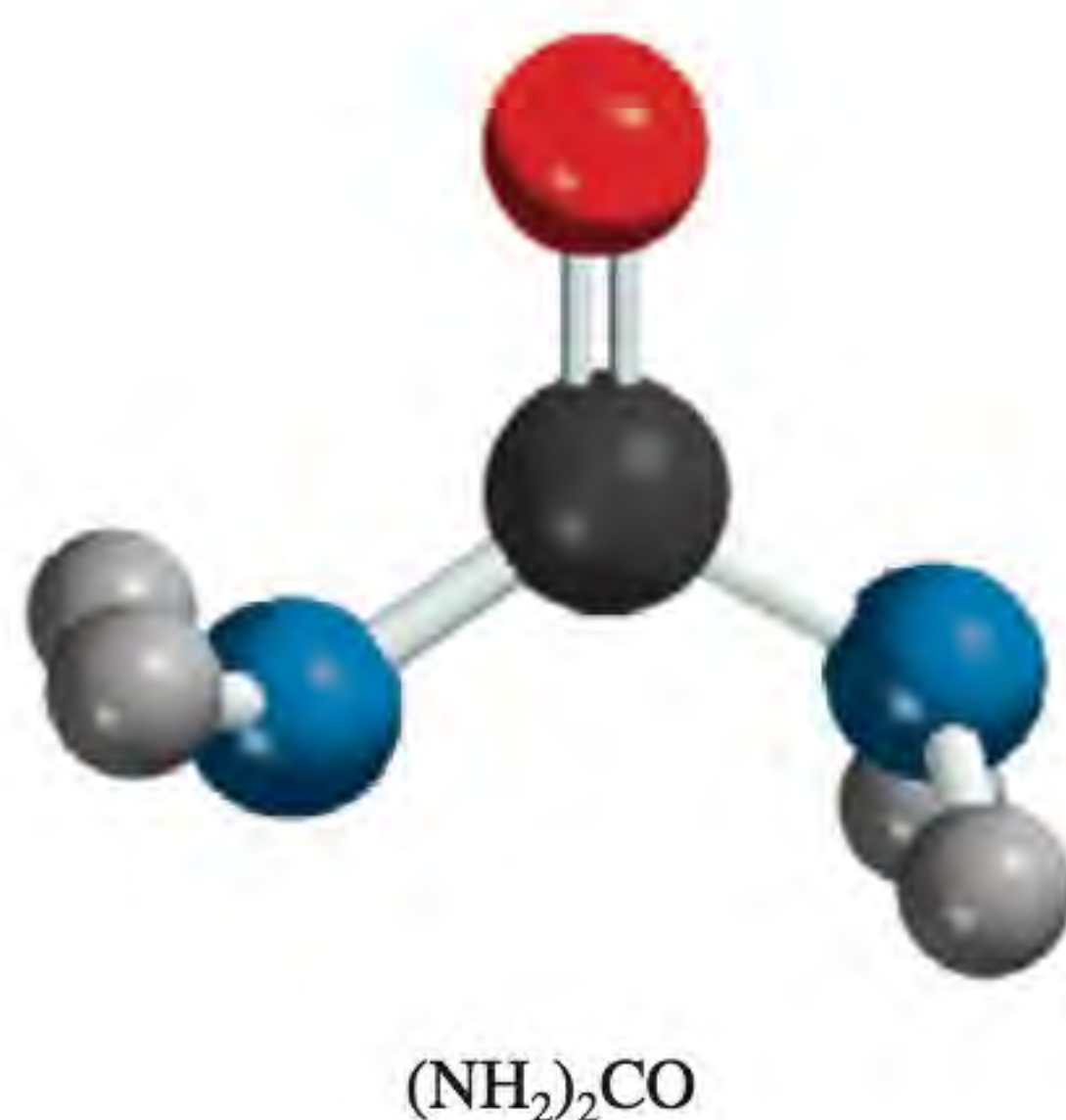
que apenas este dará origem a uma quantidade *menor* de produto. Partindo de 4 mols de CO, chegamos ao número de mols de $CH_3OH$ produzido

$$4\ \cancel{\text{mol CO}} \times \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{1\ \cancel{\text{mol CO}}} = 4\ \text{mol CH}_3\text{OH}$$

e partindo de 6 mols de $H_2$, o número de mols de $CH_3OH$ formado é

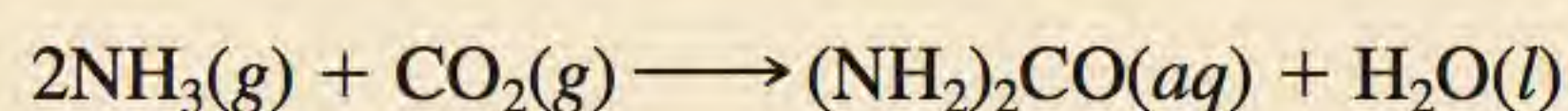
$$6\ \cancel{\text{mol H}_2} \times \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{2\ \cancel{\text{mol H}_2}} = 3\ \text{mol CH}_3\text{OH}$$

Como a quantidade de $H_2$ disponível produz uma menor quantidade de $CH_3OH$, ele deverá ser o reagente limitante. Assim, CO é o reagente em excesso.

Nos cálculos estequiométricos envolvendo reagentes limitantes, o primeiro passo consiste em decidir qual dos reagentes é o reagente limitante. Após esta identificação, o resto do problema pode ser resolvido como foi explicado na Seção 3.8. O Exemplo 3.15 ilustra este método.

## Exemplo 3.15

$(NH_2)_2CO$

A ureia [$(NH_2)_2CO$] é preparada por reação da amônia com dióxido de carbono:

$$2NH_3(g) + CO_2(g) \longrightarrow (NH_2)_2CO(aq) + H_2O(l)$$

Em um determinado processo, 637,2 g de $NH_3$ reagem com 1142 g de $CO_2$. (a) Qual dos dois reagentes é o reagente limitante? (b) Calcule a massa de $(NH_2)_2CO$ formada. (c) Qual é a quantidade (em gramas) de reagente em excesso no fim da reação?

***(a) Estratégia*** O reagente que origina um menor número de mols de produto é o reagente limitante, visto que ele limita a quantidade de produto que pode ser formada. Como converter quantidade de reagente em quantidade de produto? Faça este cálculo para cada reagente. Depois compare os mols de produto, $(NH_2)_2CO$, formado pelas quantidades dadas de $NH_3$ e de $CO_2$ para determinar qual é o reagente limitante.

***Resolução*** Faremos dois cálculos. Primeiro, partindo de 637,2 g de $NH_3$, calculamos o número de mols de $(NH_2)_2CO$ que pode ser formado se todo o $NH_3$ reagir de acordo com as seguintes conversões:

$$\text{gramas de NH}_3 \longrightarrow \text{mols de NH}_3 \longrightarrow \text{mols de (NH}_2)_2\text{CO}$$

Combinando todas estas conversões em um único passo, temos

$$\begin{aligned}\text{mols de (NH}_2)_2\text{CO} &= 637{,}2\ \cancel{\text{g NH}_3} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol NH}_3}}{17{,}03\ \cancel{\text{g NH}_3}} \times \frac{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}}{2\ \cancel{\text{mol NH}_3}}\\ &= 18{,}71\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}\end{aligned}$$

Segundo, para 1142 g de $CO_2$, as conversões são

$$\text{gramas de CO}_2 \longrightarrow \text{mols de CO}_2 \longrightarrow \text{mols de (NH}_2)_2\text{CO}$$

O número de mols de $(NH_2)_2CO$ que pode ser produzido se todo o $CO_2$ reagir é

$$\begin{aligned}\text{mols de (NH}_2)_2\text{CO} &= 1142\ \cancel{\text{g CO}_2} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol CO}_2}}{44{,}01\ \cancel{\text{g CO}_2}} \times \frac{1\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}}{1\ \cancel{\text{mol CO}_2}}\\ &= 25{,}95\ \text{mol (NH}_2)_2\text{CO}\end{aligned}$$

Comparando os resultados obtidos, concluímos que o $NH_3$ é o reagente limitante porque leva à formação de uma menor quantidade de $(NH_2)_2CO$.

***(b) Estratégia*** Determinamos o número de mols de $(NH_2)_2CO$ produzido no item (a), considerando o $NH_3$ como reagente limitante. Como converter agora mols em gramas?

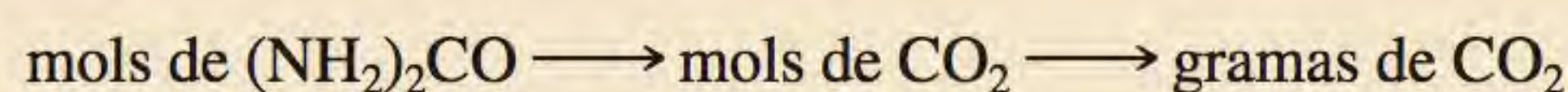
***Resolução*** A massa molar de $(NH_2)_2CO$ é 60,06 g. Utilizamos este valor como o fator de conversão de mols de $(NH_2)_2CO$ em gramas de $(NH_2)_2CO$:

$$\text{massa de } (NH_2)_2CO = 18{,}71 \; \cancel{\text{mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{60{,}06 \text{ g } (NH_2)_2CO}{1 \; \cancel{\text{mol } (NH_2)_2CO}}$$
$$= 1124 \text{ g } (NH_2)_2CO$$

***Verificação*** A resposta ao problema parece satisfatória? Formaram-se 18,71 mols de produto. Qual é o valor da massa de 1 mol de $(NH_2)_2CO$?

***(c) Estratégia*** Voltando atrás, podemos determinar a quantidade de $CO_2$ que reagiu para originar 18,71 mols de $(NH_2)_2CO$. A quantidade de $CO_2$ remanescente é a diferença entre a quantidade inicial e a que reagiu.

***Resolução*** Partindo de 18,71 mols de $(NH_2)_2CO$, podemos calcular a massa de $CO_2$ que reagiu usando a razão molar, a partir da equação balanceada, e a massa molar de $CO_2$. Os passos de conversão são

$$\text{mols de } (NH_2)_2CO \longrightarrow \text{mols de } CO_2 \longrightarrow \text{gramas de } CO_2$$

logo

$$\text{massa de } CO_2 \text{ que reagiu} = 18{,}71 \; \cancel{\text{mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{1 \; \cancel{\text{mol } CO_2}}{1 \; \cancel{\text{mol } (NH_2)_2CO}} \times \frac{44{,}01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$
$$= 823{,}4 \text{ g } CO_2$$

A quantidade de $CO_2$ que resta (em excesso) é a diferença entre a quantidade existente no início da reação (1142 g) e a quantidade que reagiu (823,4 g):

$$\text{massa de } CO_2 \text{ restante} = 1142 \text{ g} - 823.4 \text{ g} = 319 \text{ g}$$

Problema semelhante: 3.86.

***Exercício*** A reação entre o alumínio e o óxido de ferro(III) pode atingir temperaturas que rondam os 3000°C e é usada na soldagem de metais:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

Em um dado processo, 124 g de Al reagiram com 601 g de $Fe_2O_3$. (a) Calcule a massa (em gramas) de $Al_2O_3$ formado. (b) Qual é a quantidade de reagente em excesso no final da reação?

O Exemplo 3.15 aborda um ponto importante. Na prática, os químicos escolhem para reagente limitante os reagentes mais caros, visto que, deste modo, todo o reagente será consumido durante a reação química. Na síntese da ureia, o $NH_3$ é invariavelmente o reagente limitante por ser muito mais caro do que o $CO_2$. Outras vezes, o excesso de um reagente é utilizado para ajudar a conduzir a reação até a conclusão ou para compensar uma reação secundária que consuma aquele reagente. Os químicos sintetizadores frequentemente precisam calcular a quantidade de reagentes que devem usar com base nesta necessidade de ter um ou mais componentes em excesso, como mostra o Exemplo 3.16.

## Exemplo 3.16

A reação entre álcoois e compostos de halogênio para a formação de éteres é importante na química orgânica, como ilustrado aqui na reação entre o metanol ($CH_3OH$) e o brometo de metila ($CH_3Br$) para formar éter dimetílico ($CH_3OCH_3$), que é um precursor útil de outros compostos orgânicos e um propulsor de aerossol.

$$CH_3OH + CH_3Br + LiC_4H_9 \longrightarrow CH_3OCH_3 + LiBr + C_4H_{10}$$

Esta reação é realizada a seco em um solvente orgânico, e o butil lítio ($LiC_4H_9$) serve para remover um íon hidrogênio do $CH_3OH$. O butil lítio também reage com qualquer água residual no solvente, de modo que a reação geralmente ocorre com 2,5 equivalentes molares daquele reagente. Quantos gramas de $CH_3Br$ e $LiC_4H_9$ serão necessários para realizar a reação anterior com 10,0 g de $CH_3OH$?

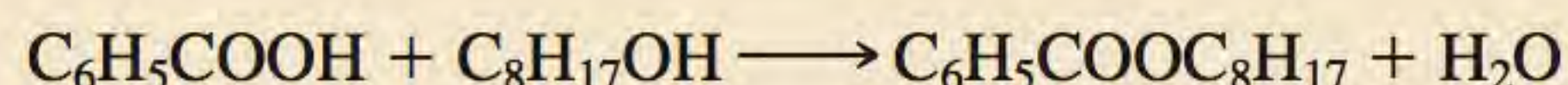
***Solução*** Começamos sabendo que o $CH_3OH$ e o $CH_3Br$ estão presentes em quantidades estequiométricas e que o $LiC_4H_9$ é o reagente em excesso. Para calcular as quantidades de $CH_3Br$ e $LiC_4H_9$ necessários, procede-se conforme mostra o Exemplo 3.14.

$$\text{gramas de } CH_3Br = 10{,}0 \text{ g } \cancel{CH_3OH} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CH_3OH}}{32{,}04 \text{ g } \cancel{CH_3OH}} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CH_3Br}}{1 \text{ mol } \cancel{CH_3OH}} \times \frac{94{,}93 \text{ g } CH_3Br}{1 \text{ mol } \cancel{CH_3Br}} = 29{,}6 \text{ g } CH_3Br$$

$$\text{gramas de } LiC_4H_9 = 10{,}0 \text{ g } \cancel{CH_3OH} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CH_3OH}}{32{,}04 \text{ g } \cancel{CH_3OH}} \times \frac{2{,}5 \text{ mol } \cancel{LiC_4H_9}}{1 \text{ mol } \cancel{CH_3OH}} \times \frac{64{,}05 \text{ g } LiC_4H_9}{1 \text{ mol } \cancel{LiC_4H_9}} = 50{,}0 \text{ g } LiC_4H_9$$

Problemas semelhantes: 3.137, 3.138.

***Exercício*** A reação entre o ácido benzoico ($C_6H_5COOH$) e o octanol ($C_8H_{17}OH$) para produzir benzoato de octila ($C_6H_5COOC_8H_{17}$) e água

$$C_6H_5COOH + C_8H_{17}OH \longrightarrow C_6H_5COOC_8H_{17} + H_2O$$

ocorre com um excesso de $C_8H_{17}OH$ para ajudar a conduzir a reação até a conclusão e maximizar o rendimento do produto. Se um químico orgânico quiser usar 1,5 equivalente molar de $C_8H_{17}OH$, quantos gramas de $C_8H_{17}OH$ serão necessários para que a reação se processe com 15,7 g de $C_6H_5COOH$?

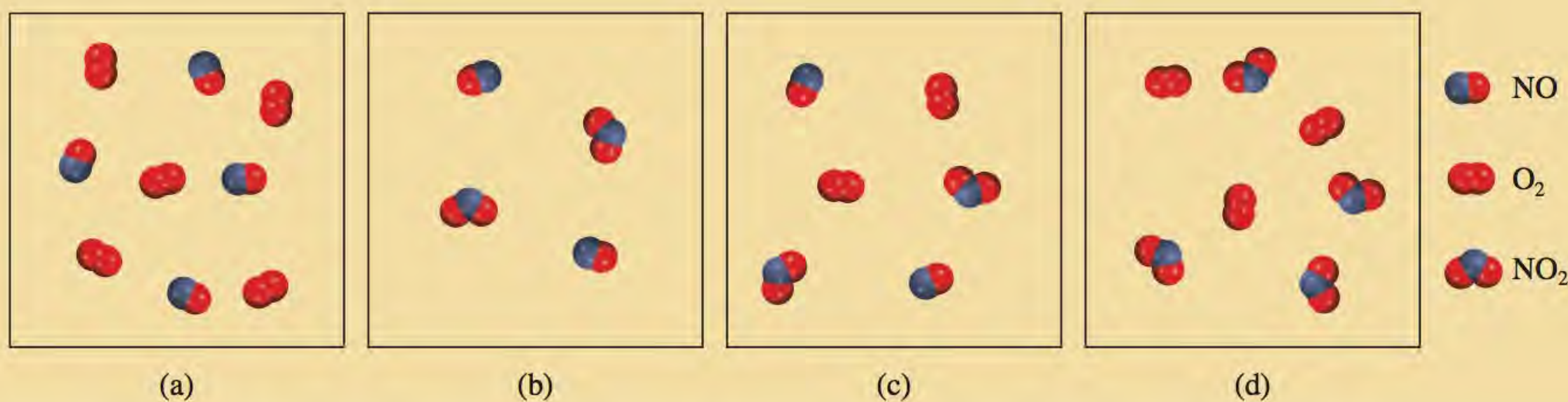
### Revisão de conceitos

Começando com os reagentes gasosos em (a), escreva uma equação para a reação e identifique o reagente limitante em uma das situações mostradas em (b)-(d).

(a) (b) (c) (d)

NO

$O_2$

$NO_2$

## 3.10 Rendimento da reação

A quantidade de reagente limitante presente no início de uma reação determina o ***rendimento teórico*** dessa reação, ou seja, *a quantidade de produto que se formará se todo o reagente limitante for consumido durante a reação*. Logo, o rendimento teórico é a *quantidade máxima* de produto que pode ser obtida, prevista pela reação balanceada. Na prática, o ***rendimento real***, ou *quantidade de produto obtida na reação química,* é normalmente menor do que o rendimento teórico. Há muitas razões para justificar esta diferença entre rendimento real e teórico. Por exemplo, muitas reações são reversíveis e, como tal, não se processam a 100% da esquerda para a direita. Mesmo quando uma reação é 100% completa, pode ser difícil recolher os produtos no meio reacional (por exemplo, de uma solução aquosa). Algumas reações são complexas pois os produtos formados podem continuar a reagir entre si ou com os reagentes de modo a formar ainda outros produtos. Estas reações adicionais reduzirão o rendimento da reação inicial.

Não se esqueça de que o rendimento teórico é o rendimento calculado usando a equação balanceada. O rendimento real é o rendimento obtido ao realizar a reação.

Para determinar a eficiência de uma reação, os químicos usam a noção de ***porcentagem de rendimento*** para descrever *a proporção entre o rendimento real e o rendimento teórico*, sendo calculada da seguinte forma:

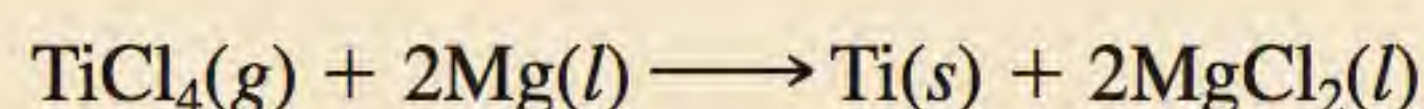
$$\%\ \text{rendimento} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \tag{3.4}$$

As porcentagens de rendimento podem variar entre 1 e 100%. Os químicos esforçam-se para maximizar a porcentagem de rendimento de uma reação. Os fatores que afetam esta porcentagem incluem a temperatura e a pressão. Vamos estudar esses efeitos mais adiante.

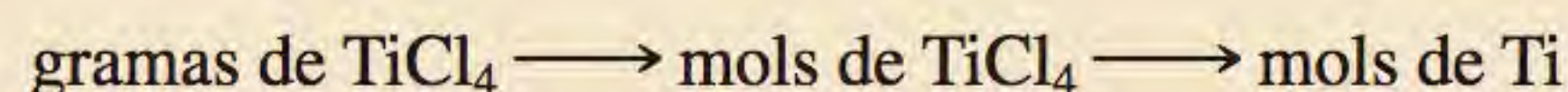
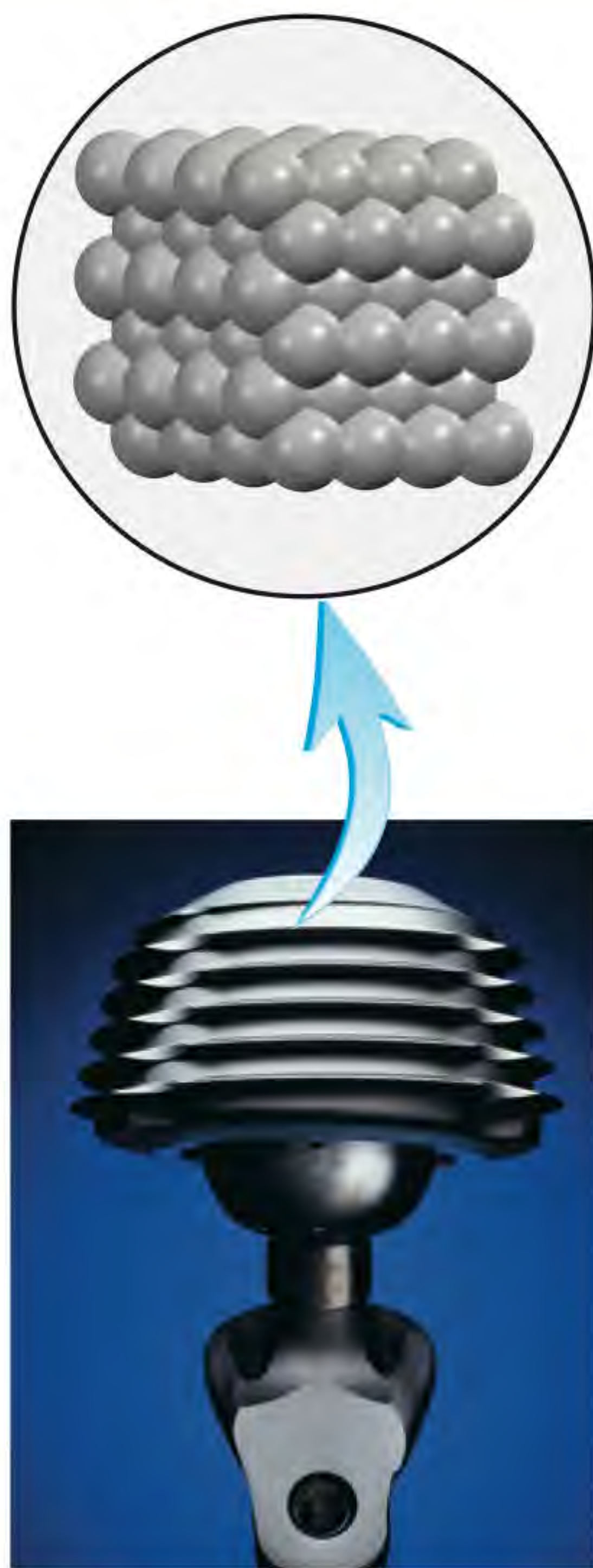
No Exemplo 3.17 vamos calcular o rendimento de um processo industrial.

### Exemplo 3.17

O titânio é um metal forte e leve, resistente à corrosão e usado na construção de foguetes, aviões, motores a jato e estruturas de bicicletas. Ele é preparado por meio da reação do cloreto de titânio (IV) com magnésio fundido entre 950°C e 1150°C:

$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

Em uma dada operação industrial, $3{,}54 \times 10^7$ g de $TiCl_4$ reagem com $1{,}13 \times 10^7$ g de Mg. (a) Calcule o rendimento teórico do Ti em gramas. (b) Calcule a porcentagem de rendimento se tiverem sido obtidos $7{,}91 \times 10^6$ g de Ti.

***(a) Estratégia*** Como dispomos apenas de dois reagentes, trata-se provavelmente de um problema de reagente limitante. O reagente que originar um menor número de mols de produto é o reagente limitante. Como converter quantidade de reagente em quantidade de produto? Execute estes cálculos para cada um dos reagentes e em seguida compare o número de mols de produto (Ti) formado.

***Resolução*** Calcule a partir dos dois reagentes o número de mols de produto para determinar qual dos dois é o limitante. Primeiro, partindo de $3{,}54 \times 10^7$ g de $TiCl_4$, calcule o número de mols de Ti que será obtido se toda a massa de $TiCl_4$ reagir completamente. As conversões são

$$\text{gramas de } TiCl_4 \longrightarrow \text{mols de } TiCl_4 \longrightarrow \text{mols de Ti}$$

(*Continua*)

Uma articulação artificial feita de titânio e a estrutura do titânio sólido.

(*Continuação*)

então

$$\text{mols de Ti} = 3{,}54 \times 10^7 \text{ g TiCl}_4 \times \frac{1 \text{ mol TiCl}_4}{189{,}7 \text{ g TiCl}_4} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{1 \text{ mol TiCl}_4}$$
$$= 1{,}87 \times 10^5 \text{ mol TI}$$

Em seguida, calculamos o número de mols de Ti formado a partir de $1{,}13 \times 10^7$ g de Mg. Os passos são os seguintes

$$\text{gramas de Mg} \longrightarrow \text{mols de Mg} \longrightarrow \text{mols de Ti}$$

e escrevemos

$$\text{mols de Ti} = 1{,}13 \times 10^7 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24{,}31 \text{ g Mg}} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{2 \text{ mol Mg}}$$
$$= 2{,}32 \times 10^5 \text{ mol Ti}$$

$TiCl_4$ é o reagente limitante pois é o reagente que produz menor quantidade de Ti. A massa de Ti obtida é

$$1{,}87 \times 10^5 \text{ mol de Ti} \times \frac{47{,}88 \text{ g Ti}}{1 \text{ mol Ti}} = 8{,}95 \times 10^6 \text{ g Ti}$$

***(b) Estratégia*** A massa de Ti determinada no item (a) corresponde ao rendimento teórico. A quantidade referida no item (b) é o rendimento real da reação.

***Resolução*** A porcentagem de rendimento é dada por

$$\% \text{ rendimento} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\%$$
$$= \frac{7{,}91 \times 10^6 \text{ g}}{8{,}95 \times 10^6 \text{ g}} \times 100\%$$
$$= 88{,}4\%$$

**Problemas semelhantes: 3.89, 3.90.**

***Verificação*** A porcentagem de rendimento deveria ser inferior a 100%?

***Exercício*** O processo industrial de produção do vanádio metálico, usado em ligas de aço, baseia-se na reação do óxido de vanádio (V) com cálcio metálico a altas temperaturas:

$$5\text{Ca} + \text{V}_2\text{O}_5 \longrightarrow 5\text{CaO} + 2\text{V}$$

Em um determinado processo, $1{,}54 \times 10^3$ g de $V_2O_5$ reagem com $1{,}96 \times 10^3$ g de Ca. (a) Calcule o rendimento teórico de V. (b) Calcule a porcentagem de rendimento se forem obtidos 803 g de V.

Os processos industriais envolvem geralmente enormes quantidades (milhares a milhões de toneladas) de produtos. Assim, um pequeno aumento no rendimento pode reduzir significativamente os custos da produção. Um exemplo é a produção de fertilizantes químicos, discutida no texto *Química em Ação* na página 105.

## Revisão de conceitos

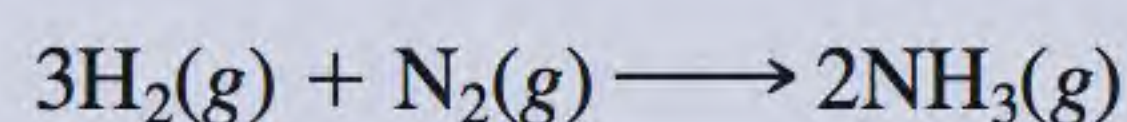
A porcentagem de rendimento alguma vez poderá exceder o rendimento teórico de uma reação?

QUÍMICA EM AÇÃO

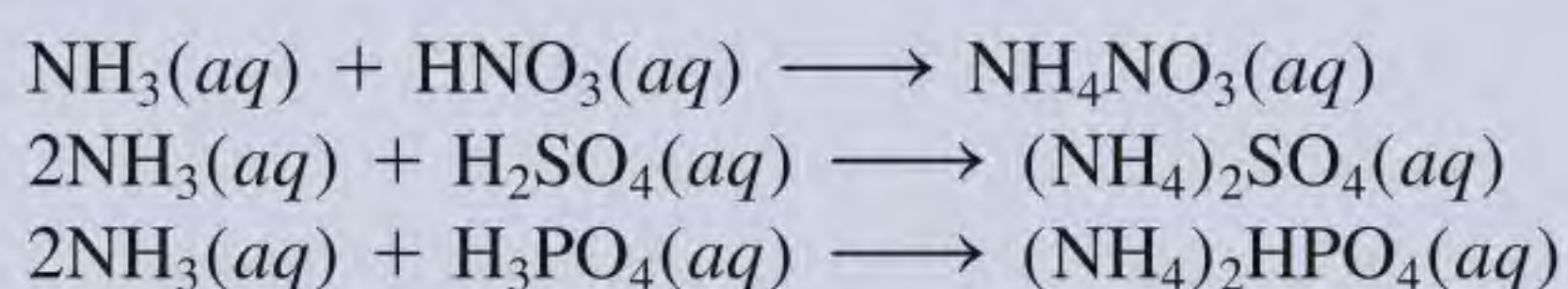
## Fertilizantes químicos

Alimentar a população mundial em rápido crescimento requer que os agricultores produzam mais e melhor. Todos os anos são adicionados ao solo centenas de milhões de toneladas de fertilizantes químicos a fim de aumentar a qualidade das colheitas e a produção. Além de dióxido de carbono e água, as plantas necessitam de, pelo menos, seis elementos químicos para crescerem satisfatoriamente. Esses elementos são N, P, K, Ca, S e Mg. A preparação e as propriedades de alguns fertilizantes nitrogenados e fosfatados ilustram alguns dos princípios introduzidos neste capítulo.

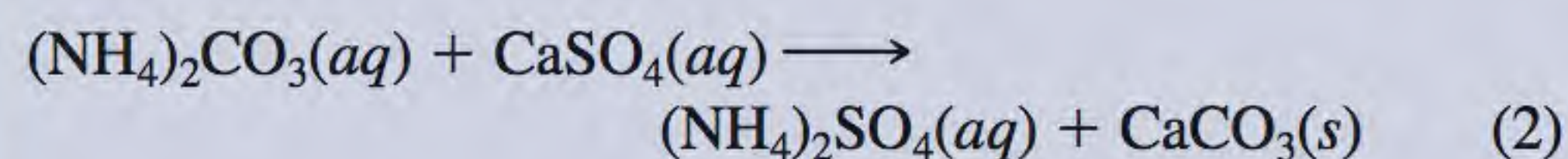
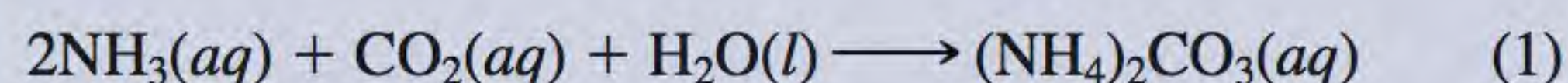
Os fertilizantes nitrogenados contêm sais de nitrato ($NO_3^-$) e sais de amônio ($NH_4^+$) entre outros compostos. As plantas podem absorver nitrogênio diretamente sob a forma de nitrato, mas os sais de amônio e a amônia ($NH_3$) têm de ser primeiramente convertidos em nitratos pelas bactérias no solo. A principal matéria-prima dos fertilizantes nitrogenados é a amônia, preparada a partir da reação entre hidrogênio e nitrogênio:

$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

(Esta reação será discutida detalhadamente nos Capítulos 13 e 14.) Na sua forma líquida, a amônia pode ser injetada diretamente no solo.

Alternativamente, a amônia pode ser convertida em nitrato de amônio, ($NH_4NO_3$), sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, ou hidrogenofosfato de amônio, $(NH_4)_2HPO_4$, nas seguintes reações ácido-base:

$$NH_3(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq)$$
$$2NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$
$$2NH_3(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(aq)$$

Outro método de preparação de sulfato de amônio requer dois passos:

$$2NH_3(aq) + CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(aq) \quad (1)$$

$$(NH_4)_2CO_3(aq) + CaSO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + CaCO_3(s) \quad (2)$$

Este processo é preferível porque as matérias-primas – dióxido de carbono e sulfato de cálcio – são mais baratas do que o ácido sulfúrico. Para aumentar o rendimento, utiliza-se a amônia como reagente limitante na Reação (1) e o carbonato de amônio como reagente limitante da Reação (2).

A tabela seguinte apresenta a composição percentual em massa do nitrogênio em alguns fertilizantes mais comuns. A preparação da ureia foi discutida no Exemplo 3.15.

Amônia líquida sendo aplicada ao solo antes do plantio

**Composição percentual em massa de nitrogênio nos cinco fertilizantes mais comuns**

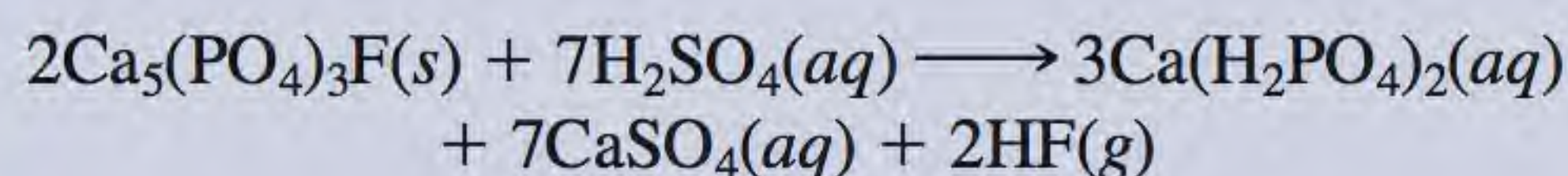
| Fertilizante | % em massa de N |
|---|---|
| $NH_3$ | 82,4 |
| $NH_4NO_3$ | 35,0 |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 21,2 |
| $(NH_4)_2HPO_4$ | 21,2 |
| $(NH_2)_2CO$ | 46,7 |

Vários fatores influenciam a escolha de um determinado fertilizante: (1) custo das matérias-primas necessárias para prepará-lo; (2) facilidade de armazenamento, transporte e utilização; (3) composição percentual em massa do elemento desejado e (4) ser apropriado, ou seja, ser facilmente solúvel em água e assimilado pelas plantas. Considerando todos estes fatores, verificamos que o $NH_4NO_3$ é o fertilizante nitrogenado mais importante do mundo, apesar de a amônia ter a maior porcentagem em massa de nitrogênio.

Os fertilizantes fosfatados são derivados da rocha fosfatada, denominada *fluorapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$. A fluorapatita é

(*Continua*)

insolúvel em água, de modo que tem de ser convertida em di-hidrogenofosfato de cálcio [$Ca(H_2PO_4)_2$]:

$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7H_2SO_4(aq) \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2(aq) + 7CaSO_4(aq) + 2HF(g)$$

Para maximizar o rendimento, a fluorapatita é o reagente limitante nesta reação.

As reações apresentadas para a preparação de fertilizantes parecem todas relativamente simples, no entanto, tem-se tentado aumentar o seu rendimento alterando-se algumas condições dessas reações, como a temperatura, a pressão, etc. Normalmente, os químicos industriais ensaiam possíveis reações primeiro em laboratório, testando-as em seguida em instalações piloto, antes de prosseguirem com a produção em massa.

## Equações-chave

Composição percentual de um elemento em um composto =

$$\frac{n \times \text{massa molar do elemento}}{\text{massa molar do composto}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\% \text{ rendimento} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \quad (3.4)$$

## Resumo de fatos e conceitos

1. As massas atômicas são medidas em unidades de massa atômica (u), unidade relativa baseada na atribuição do valor 12 ao isótopo de carbono-12. A massa atômica tabelada para os átomos de um certo elemento é um valor médio das massas dos vários isótopos desse elemento, ponderadas com a respectiva abundância natural desse elemento. A massa molecular é a soma das massas dos átomos de uma dada molécula. Tanto a massa atômica quanto a massa molecular podem ser determinadas com um espectrômetro de massa.
2. Um mol é o número de Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$) de átomos, moléculas ou qualquer outra partícula. A massa molar (em gramas) de um dado elemento ou composto é numericamente igual à massa do átomo em unidades de massa atômica (u) e contém o número de Avogadro de átomos (no caso dos elementos), moléculas (no caso de substâncias moleculares) ou fórmulas unitárias (no caso de compostos iônicos).
3. A porcentagem de composição em massa de um composto é a porcentagem em massa de cada elemento presente. Se sabemos a composição percentual em massa de um composto, podemos deduzir a fórmula empírica do composto e também a sua fórmula molecular, caso seja conhecida a sua massa molar aproximada.
4. As transformações químicas, denominadas reações químicas, são representadas por equações químicas. As substâncias que sofrem transformação – os reagentes – são escritas no lado esquerdo e as substâncias formadas – os produtos – aparecem no lado direito da seta. Equações químicas têm de ser balanceadas de acordo com a lei da conservação da massa. O número de átomos de cada tipo de elemento tem de ser igual nos reagentes e nos produtos.
5. Estequiometria é o estudo quantitativo de produtos e reagentes em reações químicas. Os cálculos estequiométricos são mais fáceis de realizar quando se expressam tanto as quantidades conhecidas quanto as desconhecidas em termos de mols e convertendo-as depois em outras unidades, se necessário. Um reagente limitante é o reagente que está presente em menor quantidade estequiométrica. Ele limita a quantidade de produto que pode ser formada. A quantidade de produto obtida em uma reação (rendimento real) pode ser menor do que a máxima quantidade possível (rendimento teórico). A razão entre estas duas quantidades multiplicada por 100 é expressa em termos de porcentagem de rendimento.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Massa atômica

*Questões de revisão*

**3.1** Defina unidade de massa atômica (u). Por que ela é necessária?

**3.2** Qual é a massa do átomo de carbono-12 (em u)? Por que a massa atômica do carbono aparece com o valor de 12,01 u?

**3.3** Explique o significado da afirmação "A massa atômica do ouro é 197,0 u".

**3.4** Quais são os dados necessários para determinar a massa atômica média de um dado elemento?

*Problemas*

**3.5** As massa atômicas do $^{35}_{17}Cl$ (75,53%) e $^{37}_{17}Cl$ (24,47%) são, respectivamente, 34,968 u e 36,956 u. Calcule a massa atômica média do cloro. As porcentagens representam as abundâncias relativas de cada isótopo.

**3.6** As massa atômicas do $^{6}_{3}Li$ e $^{7}_{3}Li$ são, respectivamente, 6,0151 u e 7,0160 u. Calcule as abundâncias relativas dos dois isótopos. A massa atômica média do Li é 6,941 u.

**3.7** Qual é a massa, em gramas, de 13,2 u?

**3.8** Quantas unidades de massa atômica correspondem a 8,4 g?

### Número de Avogadro e massa molar

*Questões de revisão*

**3.9** Defina o termo "mol". Qual é a unidade respectiva? O que o mol tem em comum com o par, a dúzia e a grosa? O que representa o número de Avogadro?

**3.10** Defina massa molar de um átomo. Quais são as unidades mais comuns da massa molar?

*Problemas*

**3.11** A população da Terra é de 6,9 bilhões de pessoas. Suponha que, em um processo de contagem de partículas, cada pessoa conta duas partículas por segundo. Quantos anos seriam necessários para contar $6,0 \times 10^{23}$ partículas? Suponha que cada ano tem 365 dias.

**3.12** A espessura de uma folha de papel é de 0,0036 polegadas. Suponha que um livro contém o número de Avogadro de páginas; calcule a espessura do livro em anos-luz. (*Sugestão:* consulte o Problema 1.49 para a definição de anos-luz).

**3.13** Quantos átomos há em 5,10 mols de enxofre (S)?

**3.14** Quantos mols de átomos de cobalto (Co) há em $6,00 \times 10^9$ (6 bilhões) de átomos de Co?

**3.15** Quantos mols de átomos de cálcio (Ca) há em 77,4 g de Ca?

**3.16** Quantos gramas de ouro (Au) há em 15,3 mols de Au?

**3.17** Determine a massa em gramas de um átomo de cada um dos seguintes elementos: (a) Hg, (b) Ne.

**3.18** Determine a massa em gramas de um átomo de cada um dos seguintes elementos: (a) As, (b) Ni.

**3.19** Indique a massa em gramas de $1,00 \times 10^{12}$ átomos de chumbo (Pb).

**3.20** Uma moeda de cobre moderna pesa 2,5 g, mas contém apenas 0,063 g de cobre (Cu). Quantos átomos de cobre há em uma moeda moderna?

**3.21** Dos casos indicados a seguir, diga em qual deles há mais átomos: 1,10 g de átomos de hidrogênio ou 14,7 g de átomos de cromo?

**3.22** Dos casos indicados a seguir, qual deles tem maior massa: 2 átomos de chumbo ou $5,1 \times 10^{-23}$ mols de hélio?

### Massa molecular

*Problemas*

**3.23** Calcule a massa molecular de cada uma das seguintes substâncias: (a) $CH_4$, (b) $NO_2$, (c) $SO_3$, (d) $C_6H_6$, (e) NaI, (f) $K_2SO_4$, (g) $Ca_3(PO_4)_2$.

**3.24** Calcule a massa molar de cada uma das seguintes substâncias: (a) $Li_2CO_3$, (b) $CS_2$, (c) $CHCl_3$ (clorofórmio), (d) $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico ou vitamina C), (e) $KNO_3$, (f) $Mg_3N_2$.

**3.25** Calcule a massa molar de um composto sabendo que 152 g desse composto correspondem a 0,372 mols.

**3.26** Quantas moléculas de etano ($C_2H_6$) há em 0,334 g de $C_2H_6$.

**3.27** Calcule o número de átomos de C, H e O em 1,50 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$).

**3.28** O dimetil sulfóxido [$(CH_3)_2SO$], também chamado de DMSO, é um solvente importante que penetra na pele, permitindo seu uso como agente de medicamentos tópicos. Calcule o número de átomos de C, S, H e O em $7{,}14 \times 10^3$ g de dimetil sulfóxido.

**3.29** Os feromônios são compostos liberados pelas fêmeas de muitas espécies de insetos que servem para atrair os machos para o acasalamento. Um certo feromônio tem a fórmula $C_{19}H_{38}O$. A quantidade normal deste feromônio liberado pela fêmea é $1{,}0 \times 10^{-12}$ g. Quantas moléculas há nesta quantidade?

**3.30** A 4°C, a densidade de água é 1,00 g/mL. Quantas moléculas de água há em 2,56 mL a esta temperatura?

## Espectrometria de massa

### *Questões de revisão*

**3.31** Descreva o funcionamento de um espectrômetro de massa.

**3.32** Descreva como você procederia para determinar as abundâncias isotópicas de um elemento a partir do seu espectro de massa.

### *Problemas*

**3.33** O carbono tem dois isótopos estáveis, $^{12}_{6}C$ e $^{13}_{6}C$ e o flúor tem apenas um isótopo estável, $^{19}_{9}F$. Quantos picos seriam observados no espectro de massa do cátion $CF_4^+$? Suponha que o cátion não se decompõe em fragmentos.

**3.34** O hidrogênio tem dois isótopos estáveis, $^{1}_{1}H$ e $^{2}_{1}H$ e o enxofre, quatro, $^{32}_{16}S$, $^{33}_{16}S$, $^{34}_{16}S$ e $^{36}_{16}S$. Quantos picos seriam observados no espectro de massa do cátion $H_2S^+$? Suponha que o cátion não se decompõe em fragmentos.

## Composição percentual e fórmulas químicas

### *Questões de revisão*

**3.35** Defina composição percentual em massa de um composto utilizando como exemplo a molécula de amônia ($NH_3$).

**3.36** Explique como o conhecimento da composição percentual em massa de um composto desconhecido é útil na sua identificação.

**3.37** Qual é o significado de "empírica" na designação fórmula empírica.

**3.38** Conhecendo a fórmula empírica de um composto, que informação adicional é necessária para determinar a respectiva fórmula molecular?

### *Problemas*

**3.39** O estanho (Sn) existe na crosta terrestre sob a forma de $SnO_2$. Calcule a composição percentual em massa de Sn e O no óxido de estanho.

**3.40** O clorofórmio ($CHCl_3$) foi usado durante muitos anos como anestésico, apesar de ser tóxico e de causar graves danos ao fígado, aos rins e ao coração. Calcule a composição percentual de massa deste composto.

**3.41** O álcool cinâmico é utilizado em perfumaria, particularmente em sabonetes e cosméticos. A sua fórmula molecular é $C_9H_{10}O$. (a) Calcule a composição percentual em massa de C, H e O no álcool cinâmico. (b) Quantas moléculas deste álcool há em uma amostra com 0,469 g de massa?

**3.42** As substâncias indicadas a seguir são usadas como fertilizantes por serem fonte de nitrogênio para o solo. Qual delas contém a maior porcentagem em massa de nitrogênio?

(a) Ureia, $(NH_2)_2CO$
(b) Nitrato de amônio, $NH_4NO_3$
(c) Guanidina, $HNC(NH_2)_2$
(d) Amônia, $NH_3$

**3.43** A alicina é o composto responsável pelo cheiro do alho. Uma análise do composto forneceu as seguintes porcentagens em massa: C: 44,4%; H: 6,21%; S: 39,5%; O: 9,86%. Calcule a respectiva fórmula empírica. Sabendo que a massa molar é 162 g, qual é a fórmula molecular da alicina?

**3.44** O peroxiacilnitrato (PAN), um dos componentes do "smog", é um composto de C, H, N e O. Determine a composição percentual de oxigênio e a fórmula empírica a partir da seguinte composição percentual em massa: 19,8% C, 2,50% H e 11,6% N. Sabendo que a massa molar é 120 g, determine a fórmula molecular.

**3.45** A fórmula da ferrugem pode ser representada por $Fe_2O_3$. Calcule o número de mols de ferro existentes em 24,6 g deste óxido.

**3.46** Quantos gramas de enxofre (S) são necessários para reagir completamente com 246 g de mercúrio (Hg), para formar HgS?

**3.47** Calcule a massa de iodo ($I_2$) necessária para reagir completamente com 20,4 g de alumínio (Al) para formar iodeto de alumínio ($AlI_3$).

**3.48** O fluoreto de estanho (II) ($SnF_2$) é um aditivo dos cremes dentais cujo objetivo é prevenir a cárie dentária. Qual é a massa de F em gramas em 24,6 g deste composto?

**3.49** Determine as fórmulas empíricas dos compostos com as seguintes composições: (a) 2,1% H, 65,3% O, 32,6% S, (b) 20,2% Al, 79,8% Cl.

**3.50** Determine as fórmulas empíricas dos compostos com as seguintes composições: (a) 40,1% C, 6,6% H, 53,3% O, (b) 18,4% C, 21,5% N, 60,1% K.

**3.51** O silicato de cálcio ($CaSiO_3$) é utilizado como agente antiaglutinante junto com o sal de Morton. Este composto tem a capacidade de absorver umidade na ordem de 2,5 vezes o seu peso em água, permanecendo mesmo assim um pó de fluxo livre. Calcule a composição percentual do $CaSiO_3$.

**3.52** A fórmula empírica de um dado composto é CH. Determine a sua fórmula molecular sabendo que a massa molar do composto é 78 g.

**3.53** A massa molar da cafeína é 194,19 g. A fórmula molecular é $C_4H_5N_2O$ ou $C_8H_{10}N_4O_2$?

**3.54** O glutamato monossódico (MSG) é suspeito de ser o responsável pela "síndrome do restaurante chinês", uma vez que este intensificador de sabor pode provocar dores de cabeça e dores no peito. MSG tem a seguinte composição em massa: 35,51% C, 4,77% H, 37,85% O, 8,29% N e 13,60% Na. Qual é a fórmula molecular deste composto, sabendo que a sua massa molar é 169 g?

## Reações químicas e equações químicas

### *Questões de revisão*

**3.55** Utilize a formação da molécula de água a partir de hidrogênio e oxigênio para explicar o significado dos seguintes termos: reação química, reagente e produto.

**3.56** Qual é a diferença entre uma reação química e uma equação química?

**3.57** Por que uma equação química tem de ser balanceada? Que lei é obedecida quando uma equação química é balanceada?

**3.58** Escreva os símbolos utilizados para representar uma fase gasosa, líquida, sólida e aquosa em equações químicas.

### *Problemas*

**3.59** Faça o balanceamento das seguintes equações usando o método descrito na Seção 3.7:

(a) $C + O_2 \longrightarrow CO$
(b) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2$
(c) $H_2 + Br_2 \longrightarrow HBr$
(d) $K + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$
(e) $Mg + O_2 \longrightarrow MgO$
(f) $O_3 \longrightarrow O_2$
(g) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
(h) $N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$
(i) $Zn + AgCl \longrightarrow ZnCl_2 + Ag$
(j) $S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2$
(k) $NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
(l) $Cl_2 + NaI \longrightarrow NaCl + I_2$
(m) $KOH + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + H_2O$
(n) $CH_4 + Br_2 \longrightarrow CBr_4 + HBr$

**3.60** Faça o balanceamento das seguintes equações usando o método descrito na Seção 3.7:

(a) $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + O_2$
(b) $KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + O_2$
(c) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + H_2O$
(d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$
(e) $NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
(f) $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$
(g) $HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$
(h) $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$
(i) $CO_2 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$
(j) $CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
(k) $Be_2C + H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + CH_4$
(l) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
(m) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$
(n) $NH_3 + CuO \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

## Quantidades de reagentes e produtos

### *Questões de revisão*

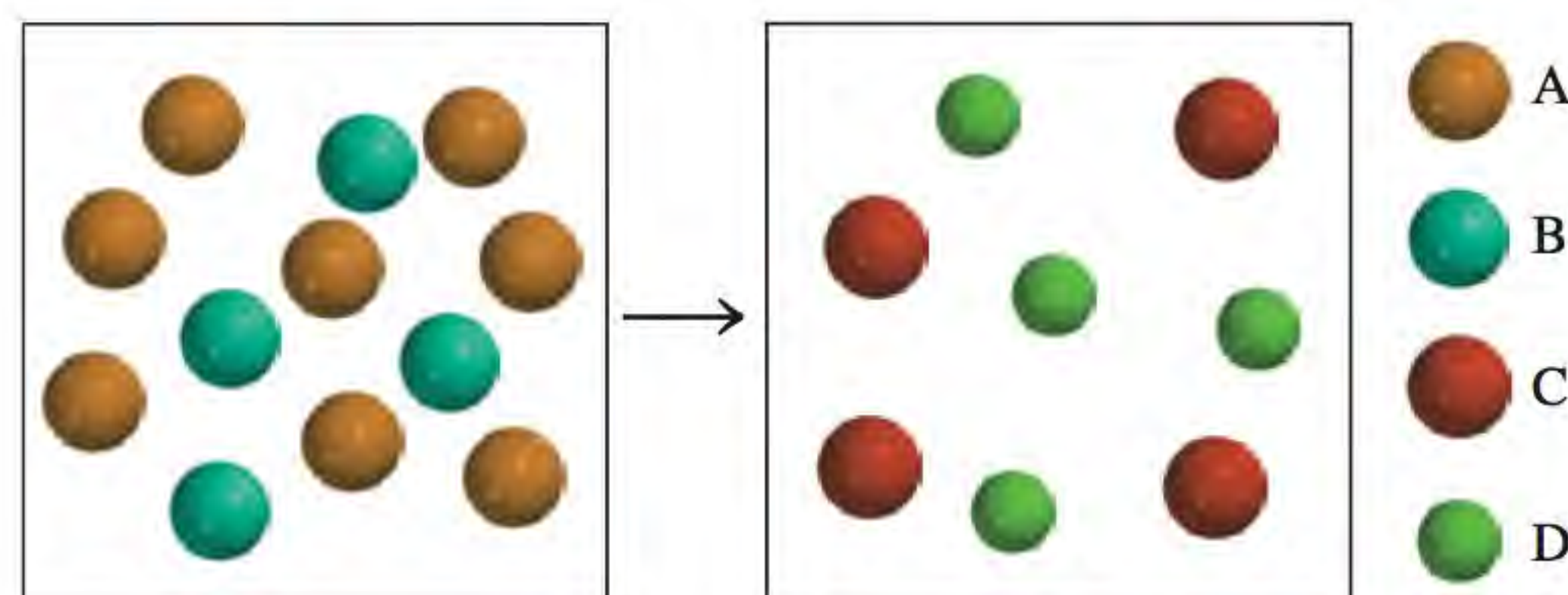
**3.61** Em que lei se baseia a estequiometria? Por que é fundamental utilizar equações balanceadas na resolução de problemas estequiométricos?

**3.62** Descreva os passos fundamentais envolvidos no método do mol.

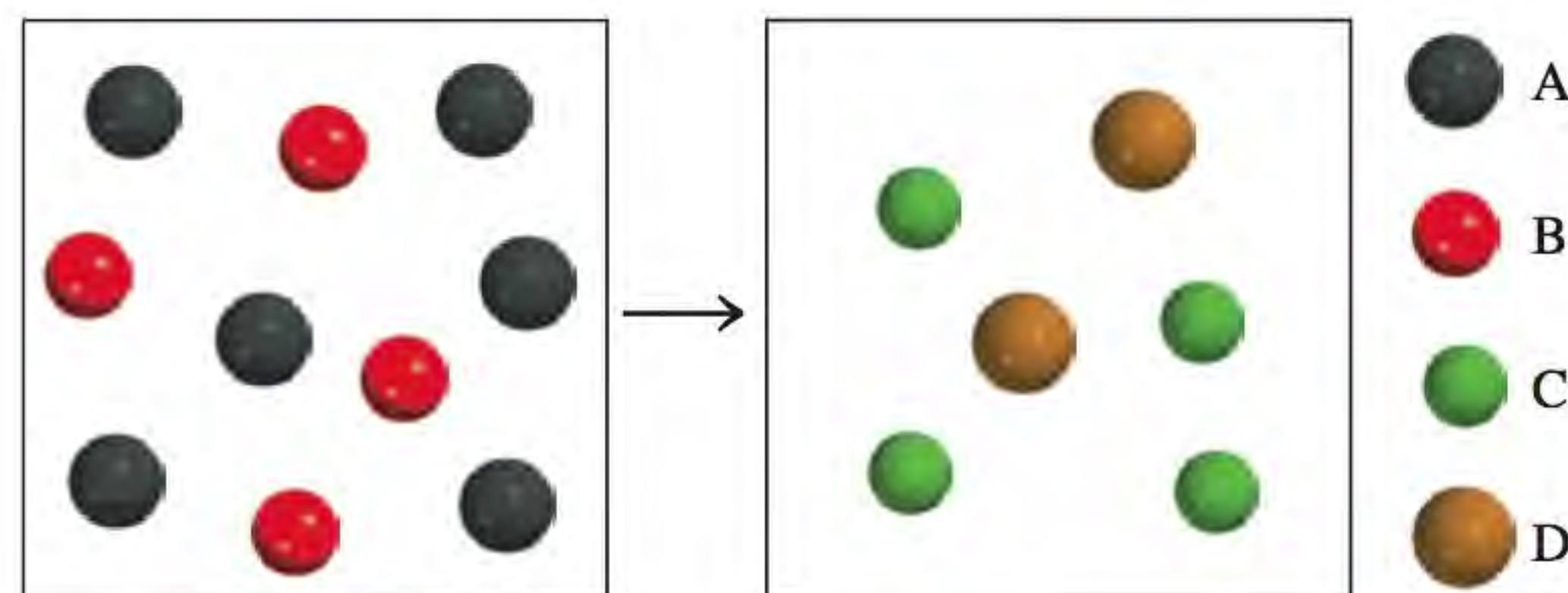
### *Problemas*

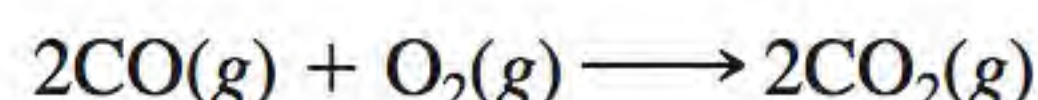
**3.63** Qual das seguintes equações é mais representativa da reação apresentada no diagrama da p. 108?

(a) $8A + 4B \longrightarrow C + D$
(b) $4A + 8B \longrightarrow 4C + 4D$
(c) $2A + B \longrightarrow C + D$
(d) $4A + 2B \longrightarrow 4C + 4D$
(e) $2A + 4B \longrightarrow C + D$

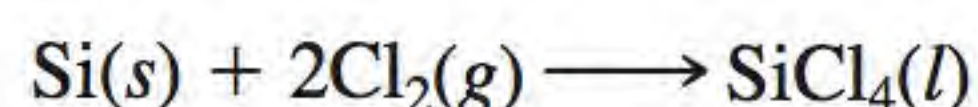
A
B
C
D

**3.64** Qual das seguintes equações é mais representativa da reação apresentada no diagrama a seguir?

(a) $A + B \longrightarrow C + D$
(b) $6A + 4B \longrightarrow C + D$
(c) $A + 2B \longrightarrow 2C + D$
(d) $3A + 2B \longrightarrow 2C + D$
(e) $3A + 2B \longrightarrow 4C + 2D$

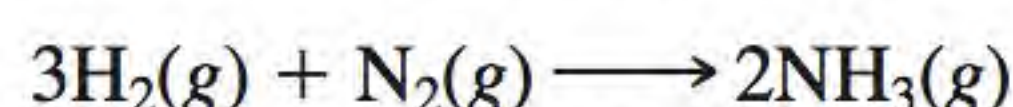
A
B
C
D

**3.65** Considere a combustão do monóxido de carbono (CO) em oxigênio gasoso

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

Começando com 3,60 mols de CO, calcule o número de mols de $CO_2$ produzido se houver oxigênio suficiente para reagir com todo o CO.

**3.66** O tetracloreto de silício ($SiCl_4$) pode ser preparado pelo aquecimento de Si em cloro gasoso:

$$Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l)$$

Em uma dada reação, é produzido 0,507 mol de $SiCl_4$. Quantos mols de cloro molecular foram necessários nesta reação?

**3.67** A amônia é o principal fertilizante fornecedor de nitrogênio. A sua preparação resulta da reação entre hidrogênio e nitrogênio representada a seguir

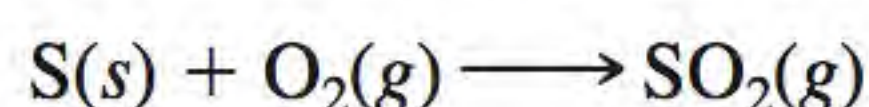
$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Em uma dada reação foram produzidos 6,0 mols de $NH_3$. Quantos mols de $H_2$ e $N_2$ reagiram para dar aquela quantidade de $NH_3$?

**3.68** Certos carros de corrida usam o metanol ($CH_3OH$, também chamado de álcool da madeira) como combustível. A combustão do metanol ocorre de acordo com a seguinte equação:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Em uma determinada reação, 9,8 mols de $CH_3OH$ reagem com um excesso de $O_2$. Calcule o número de mols de $H_2O$ formado.

**3.69** A produção anual de dióxido de enxofre a partir da queima do carvão e de outros combustíveis fósseis, escapes de automóveis e de outras fontes é de cerca de 26 milhões de toneladas. A equação para a reação é

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Qual foi a quantidade de enxofre (em toneladas), presente nas matérias-primas, necessária para obter aquela quantidade de $SO_2$?

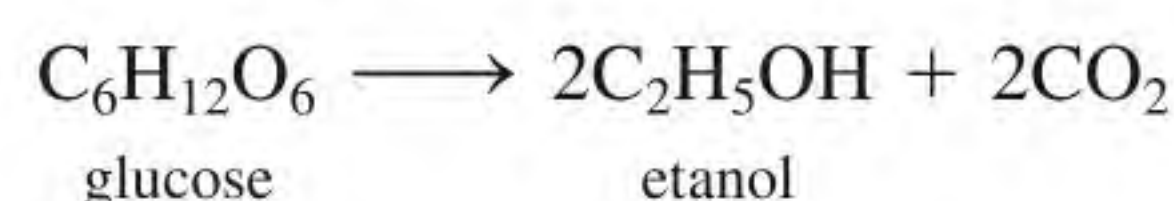
**3.70** Quando se aquece fermento para bolos (bicarbonato de sódio ou hidrogenocarbonato de sódio, $NaHCO_3$) libera-se dióxido de carbono, que é o responsável pelo aumento de volume dos bolos, das rosquinhas e do pão. (a) Escreva a equação balanceada para a decomposição do composto (um dos produtos é $Na_2CO_3$) (b) Calcule a massa de $NaHCO_3$ necessária para produzir 20,5 g de $CO_2$.

**3.71** Quando alvejante de cloro é misturado com outros produtos de limpeza contendo amônia, o gás tóxico $NCl_3$ (*g*) pode se formar de acordo com a equação:

$$3NaClO(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow 3\,NaOH(aq) + NCl_3(g)$$

Quando 2,94 g de $NH_3$ reagem com um excesso de NaClO de acordo com a equação apresentada, quantos gramas de $NCl_3$ são formados?

**3.72** A fermentação é um processo químico complexo, presente na produção do vinho, em que a glicose é convertida em etanol e dióxido de carbono:

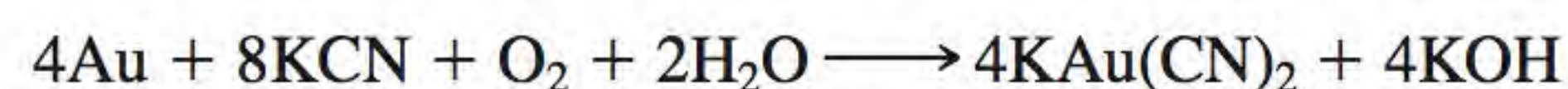
$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Partindo de 500,4 g de glicose, qual é a quantidade máxima de etanol, em gramas e litros, que poderá ser obtida neste processo? (Densidade do etanol = 0,789 g/mL.)

**3.73** No sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), cada unidade de sulfato de cobre(II) cristalino está associada a cinco moléculas de água. Quando este composto é aquecido no ar acima de 100°C, ele perde moléculas de água, bem como a sua cor azul:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

Se forem obtidos 9,60 g de $CuSO_4$ após o aquecimento de 15,01g de composto azul, calcule o número de mols de $H_2O$ originalmente presente no composto.

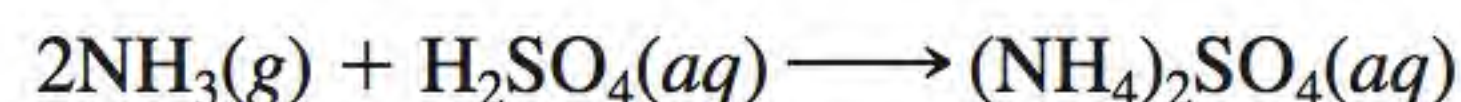
**3.74** Durante vários anos, a recuperação de ouro – isto é, a separação do ouro a partir de outros materiais – envolveu a utilização de cianeto de potássio:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KAu(CN)_2 + 4KOH$$

Qual é a quantidade mínima de KCN, em mols, necessária para extrair 29,0 g de ouro?

**3.75** O calcário ($CaCO_3$) decompõe-se por aquecimento em cal viva (CaO) e dióxido de carbono. Calcule quantos gramas de cal viva podem ser obtidos a partir de 1 kg de calcário.

**3.76** O óxido nitroso ($N_2O$), também conhecido como "gás do riso", pode ser preparado pela decomposição térmica do nitrato de amônia ($NH_4NO_3$). O outro produto é a água. (a) Escreva uma equação balanceada para esta reação. (b) Quantos gramas de $N_2O$ poderão ser obtidos se forem usados na reação 0,46 mol de $NH_4NO_3$?

**3.77** O fertilizante sulfato de amônio [$(NH_4)_2SO_4$] é preparado pela reação entre a amônia ($NH_3$) e o ácido sulfúrico:

$$2NH_3(g) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$

Quantos quilogramas de $NH_3$ são necessários para produzir $1{,}00 \times 10^5$ kg de $(NH_4)_2SO_4$?

**3.78** A produção laboratorial de oxigênio gasoso é realizada por decomposição térmica do clorato de potássio ($KClO_3$). Considerando que a decomposição é completa, calcule quantos gramas de $O_2$ gasoso podem ser obtidos a partir de 46,0 g de $KClO_3$. (Os produtos são KCl e $O_2$.)

## Reagentes limitantes

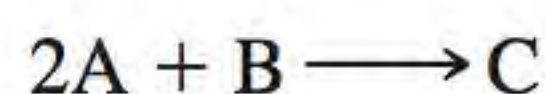
### *Questões de revisão*

**3.79** Defina reagente limitante e reagente em excesso. Qual é a importância do reagente limitante na previsão da quantidade de produto obtida em uma reação? Pode haver um reagente limitante se a reação possui apenas um reagente?

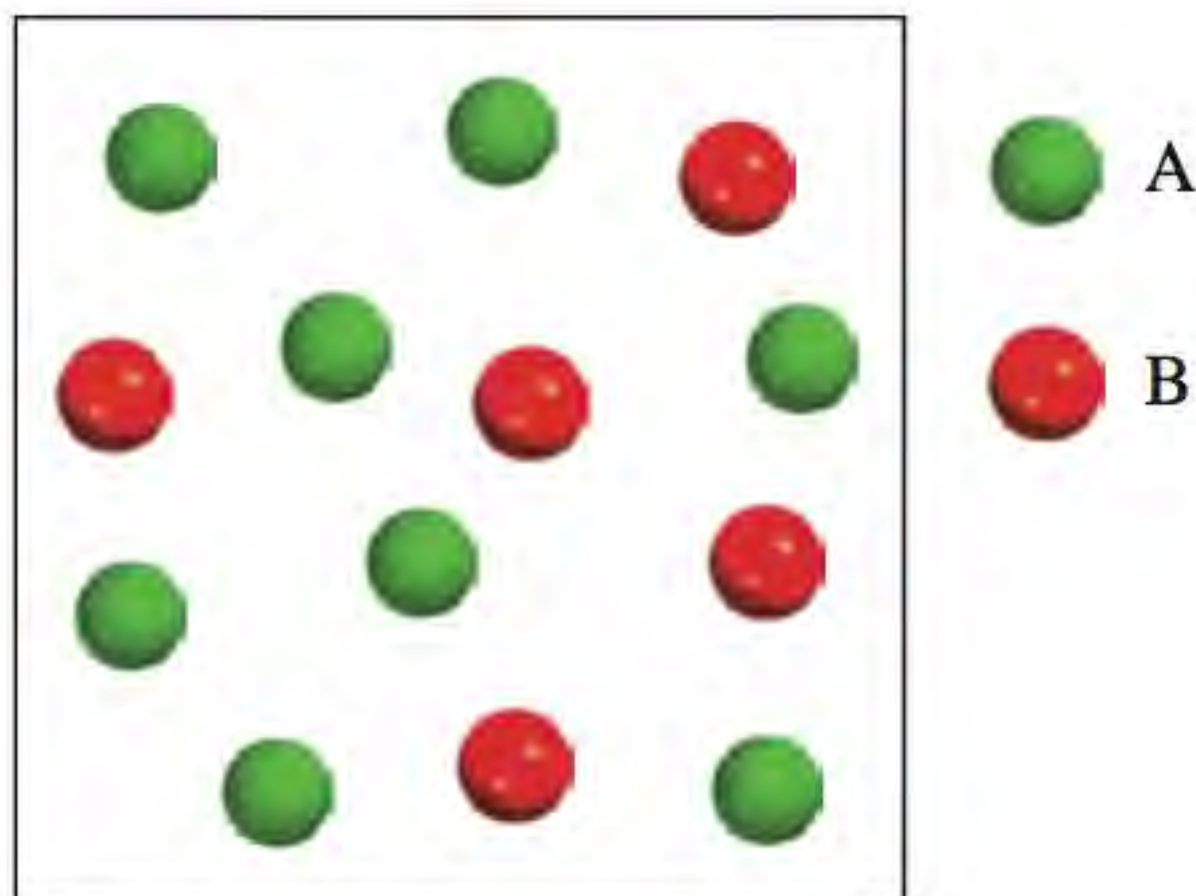
**3.80** Dê um exemplo do dia a dia que ilustre o conceito de reagente limitante.

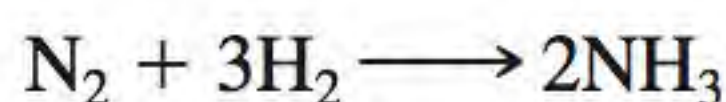
### *Problemas*

**3.81** Considere a reação

$$2A + B \longrightarrow C$$

**(a)** No diagrama representativo da reação descrita, qual dos reagentes, A ou B, é o reagente limitante? (b) Supondo a reação como completa, represente esquematicamente o modelo molecular resultante, no final da reação, em função das quantidades de reagentes e produtos envolvidos. O arranjo atômico representado por C é ABA.

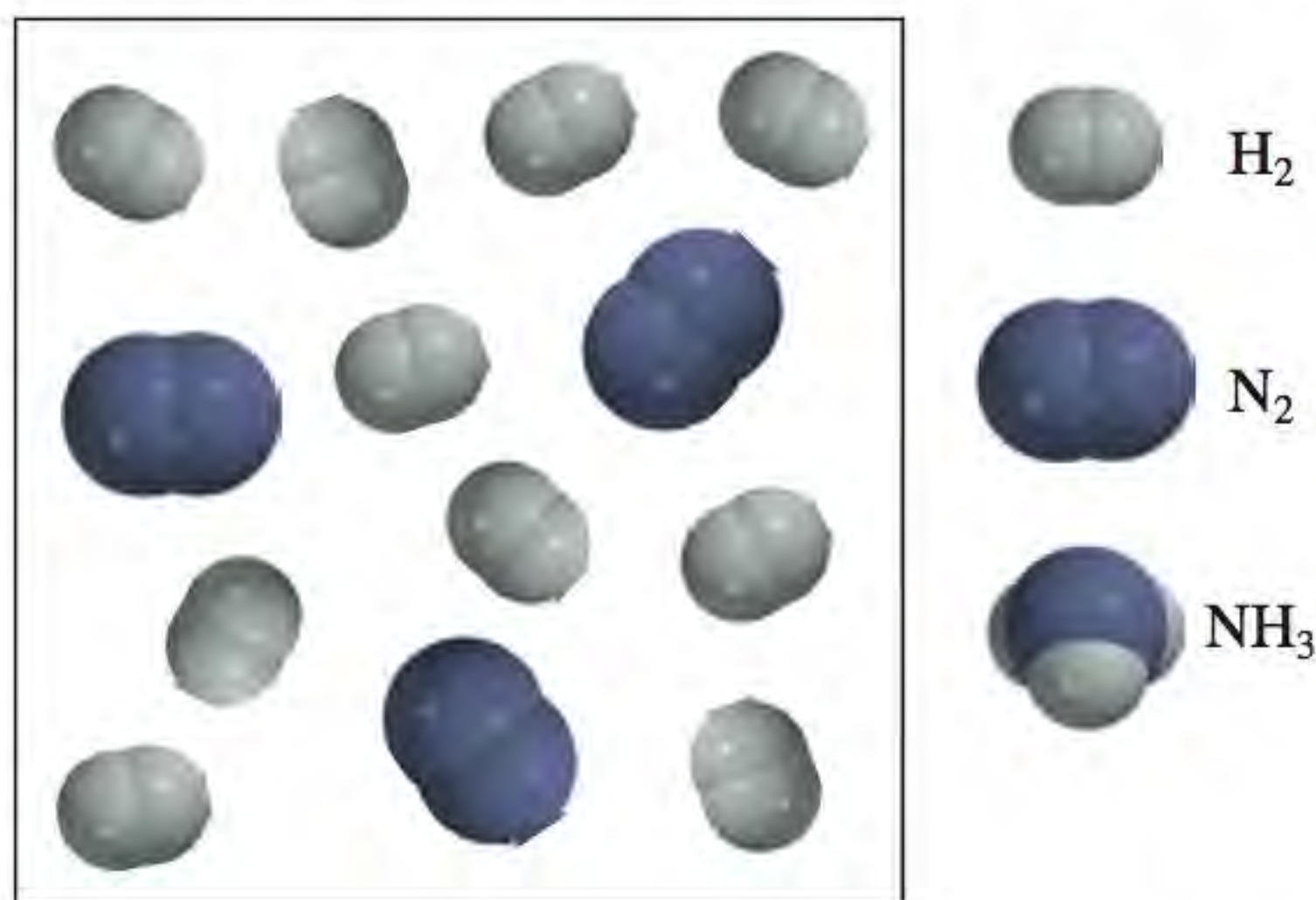
A

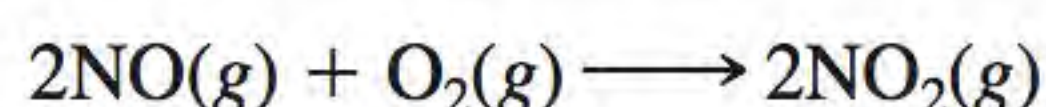
B

**3.82** Considere a reação

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

Supondo que cada modelo representa um mol de substância, mostre qual é o número de mols de produto obtido e o excesso de reagente no final da reação.

$H_2$

$N_2$

$NH_3$

**3.83** O óxido nítrico (NO) reage com o oxigênio gasoso para formar ($NO_2$), um gás castanho-escuro:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Em uma dada experiência 0,886 mol de NO é misturado com 0,503 mol de $O_2$. Calcule qual dos dois reagentes é o reagente limitante. Calcule também o número de mols de $NO_2$ produzido.

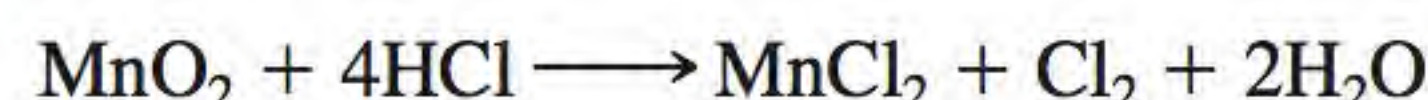
**3.84** A amônia e o ácido sulfúrico reagem para formar sulfato de amônio. (a) Escreva uma equação para a reação. (b) Determine a massa inicial (em g) de cada reagente se forem produzidos 20,3 g de sulfato de amônio e 5,89 g de ácido sulfúrico não reagirem.

**3.85** O propano ($C_3H_8$) é um componente do gás natural utilizado para cozinhar ou aquecer ambientes. (a) Faça o balanceamento da seguinte equação, que representa a combustão do propano no ar:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

(b) Quantos gramas de dióxido de carbono são produzidos pela combustão de 3,65 mols de propano? Considere que o oxigênio é o reagente em excesso nesta reação.

**3.86** Considere a reação

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Se 0,86 mol de $MnO_2$ reagir com 48,2 g de HCl, qual será o reagente consumido em primeiro lugar? Quantos gramas de $Cl_2$ são produzidos?

## Rendimento da reação

### *Questões de revisão*

**3.87** Por que o rendimento teórico de uma reação é determinado apenas pela quantidade do reagente limitante?

**3.88** Por que o rendimento real é quase sempre menor do que o rendimento teórico?

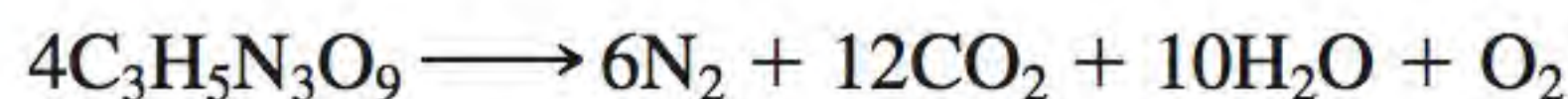
### *Problemas*

**3.89** O fluoreto de hidrogênio é utilizado na fabricação de fréons (que destroem o ozônio na estratosfera) e na produção de alumínio metálico. O modo de preparação é descrito pela reação

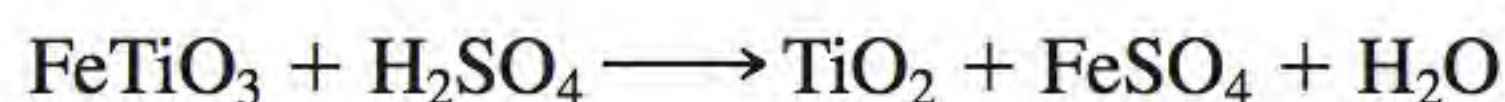
$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

Em um determinado processo, 6,00 kg de $CaF_2$ são tratados com um excesso de $H_2SO_4$, originando 2,86 kg de HF. Calcule o rendimento de HF.

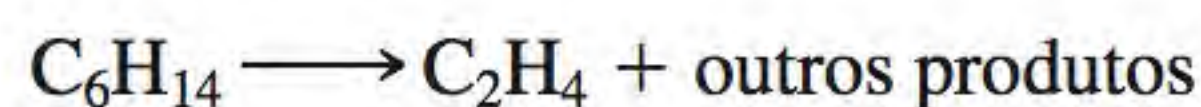
**3.90** A nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) é um explosivo poderoso. A sua decomposição pode ser representada por

$$4C_3H_5N_3O_9 \longrightarrow 6N_2 + 12CO_2 + 10H_2O + O_2$$

Esta reação libera muito calor e diversos produtos gasosos. É devido a esta súbita formação de gases, gerando uma rápida expansão de volume, que se produz a explosão. (a) Qual é a quantidade máxima de $O_2$, em gramas, que pode ser obtida a partir de $2,00 \times 10^2$ g de nitroglicerina? (b) Calcule o rendimento desta reação se a quantidade de $O_2$ produzida for 6,55 g.

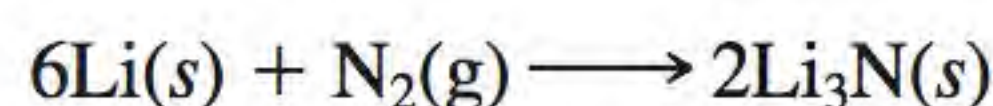
**3.91** O óxido de titânio(IV) ($TiO_2$) é uma substância branca produzida pela ação do ácido sulfúrico no mineral ilmenita ($FeTiO_3$):

$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiO_2 + FeSO_4 + H_2O$$

O fato de ser opaco e não tóxico torna-o adequado à utilização como pigmento em plásticos e tintas. Em um dado processo, $8,00 \times 10^3$ kg de $FeTiO_3$ produzem $3,67 \times 10^3$ kg de $TiO_2$. Qual é o rendimento da reação?

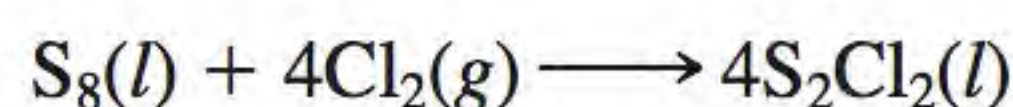
**3.92** O etileno ($C_2H_4$), um importante composto orgânico industrial, pode ser preparado por aquecimento do hexano ($C_6H_{14}$) a 800°C:

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_4 + \text{outros produtos}$$

Se a produção do etileno tiver um rendimento de 42,5%, qual será a massa de hexano necessária para produzir 481 g de etileno?

**3.93** Por aquecimento, o lítio reage com o nitrogênio para formar nitreto de lítio:

$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

Calcule o rendimento teórico, em gramas, de $Li_3N$, quando 12,3 g de Li reagem com 33,6 g de $N_2$. Se o rendimento real do $Li_3N$ for de 5,89 g, qual é a porcentagem de rendimento da reação?

**3.94** O dicloreto de dissulfeto ($S_2Cl_2$) é utilizado na vulcanização da borracha, um processo que evita o descolar das moléculas da borracha quando esta é esticada para moldagem. É preparado por aquecimento de enxofre em atmosfera de cloro:

$$S_8(l) + 4Cl_2(g) \longrightarrow 4S_2Cl_2(l)$$

Qual é o rendimento esperado, em gramas, quando 4,06 g de $S_8$ são aquecidos com 6,24 g de $Cl_2$? Se o rendimento real de $S_2Cl_2$ for de 6,55 g, qual é a porcentagem de rendimento da reação?

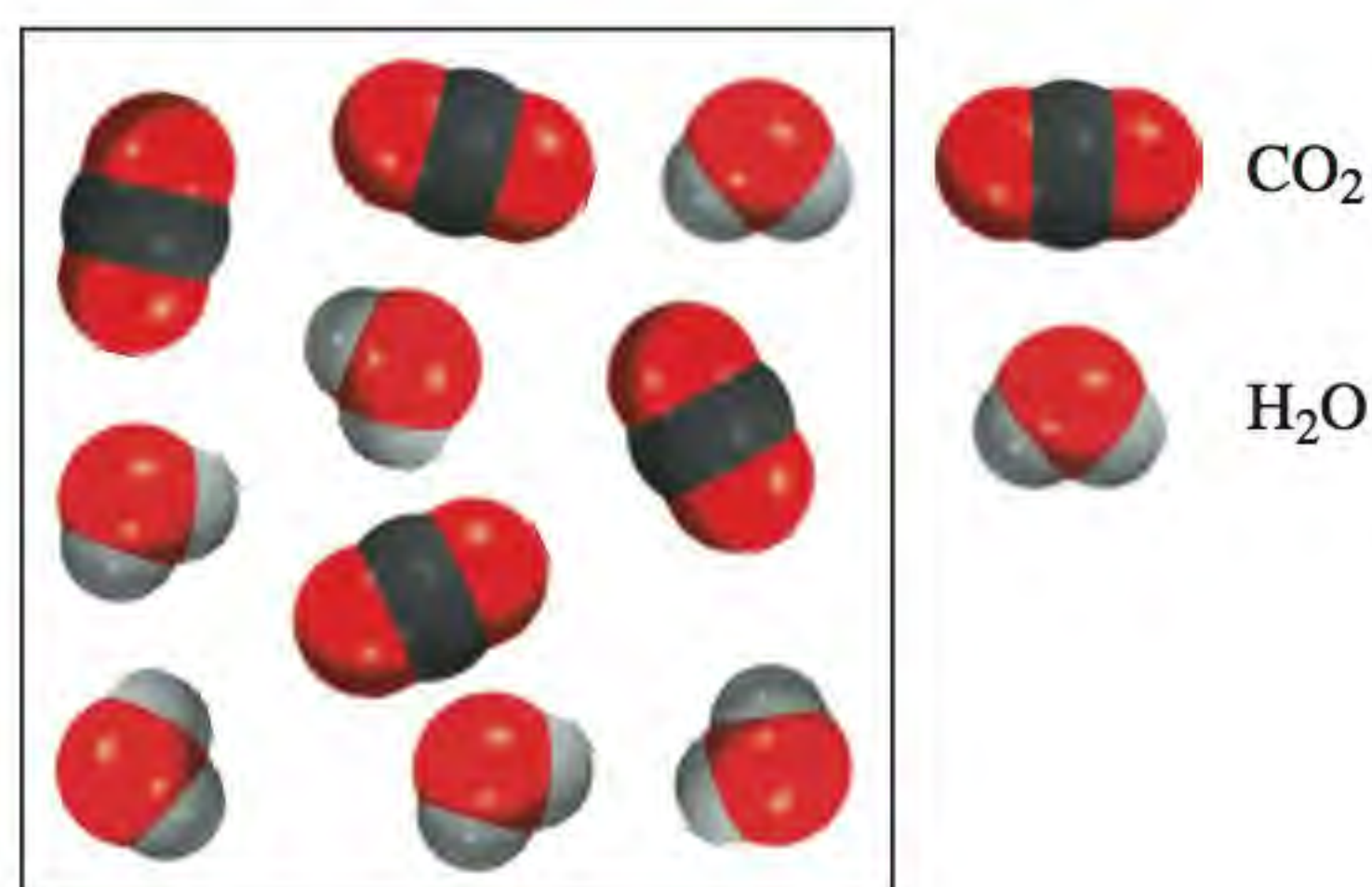
## *Problemas adicionais*

**3.95** A massa atômica média do $^{69}_{31}Ga$ (68,9256 u) e do $^{71}_{31}Ga$ (70,9247 u) é 69,72 u. Calcule a abundância natural dos isótopos do gálio.

**3.96** A massa atômica média do $^{85}_{37}Rb$ (84,912 u) e do $^{87}_{37}Rb$ (86,909 u) é 85,47 u. Calcule a abundância natural dos isótopos do rubídio.

**3.97** No diagrama seguinte estão representados os produtos ($CO_2$ e $H_2O$) formados pela combustão de um dado hidrocarboneto (um composto constituído apenas por átomos de C e H). Escreva uma equação para esta reação. (*Sugestão:* o hidrocarboneto tem de massa molar de cerca de 30 g.)

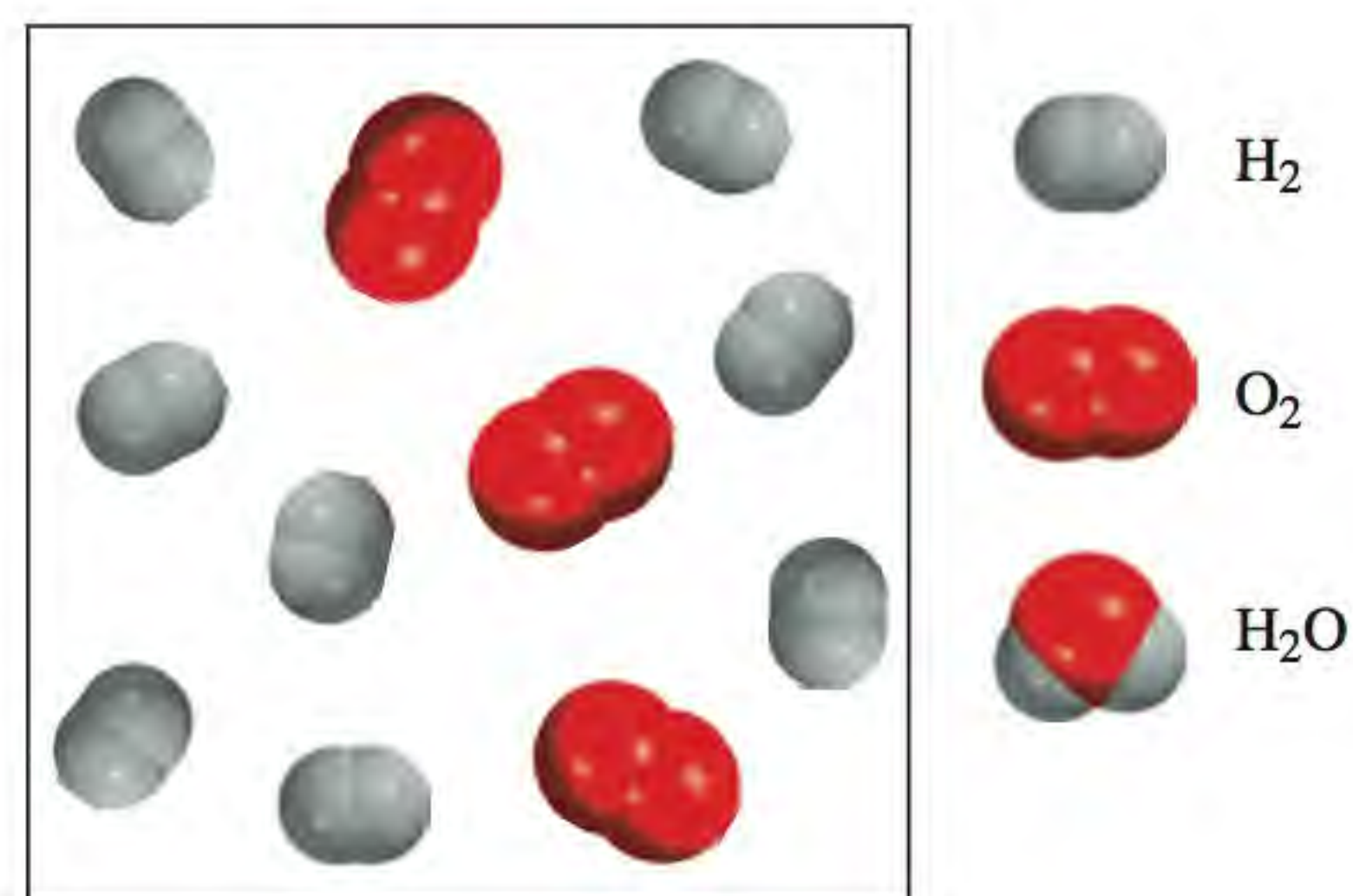
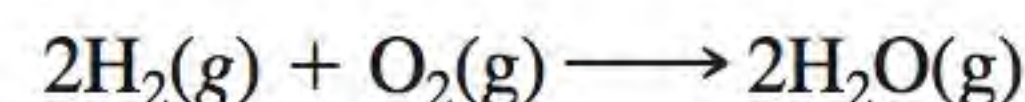
$CO_2$

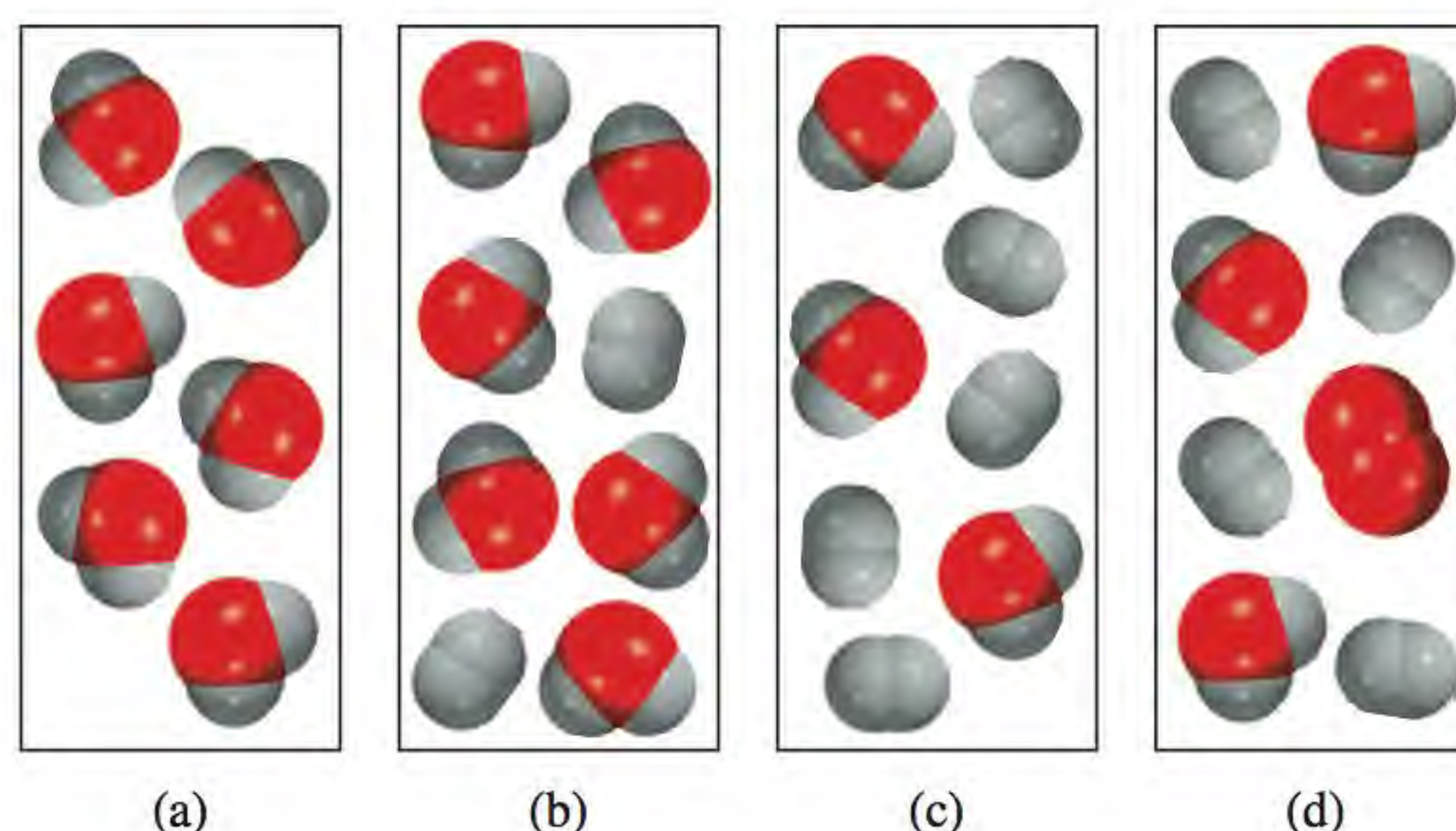
$H_2O$

**3.98** Considere a reação entre o hidrogênio e oxigênio, ambos no estado gasoso:

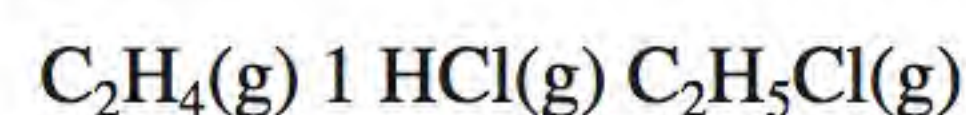
$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

$H_2$

$O_2$

$H_2O$

Supondo que a reação se dá completamente, qual dos diagramas apresentados a seguir é representativo das quantidades de reagentes e produtos resultantes após a reação terminar?

(a) (b) (c) (d)

**3.99** O etileno reage com cloreto de hidrogênio para formar cloreto de etila:

$$C_2H_4(g)\ 1\ HCl(g)\ C_2H_5Cl(g)$$

Calcule a massa de cloreto de etila formada se 4,66 g de etileno reagirem com uma porcentagem de rendimento de 89,4.

**3.100** Escreva equações balanceadas para as seguintes reações descritas por palavras.

**(a)** O pentano entra em combustão com o oxigênio para formar dióxido de carbono e água.

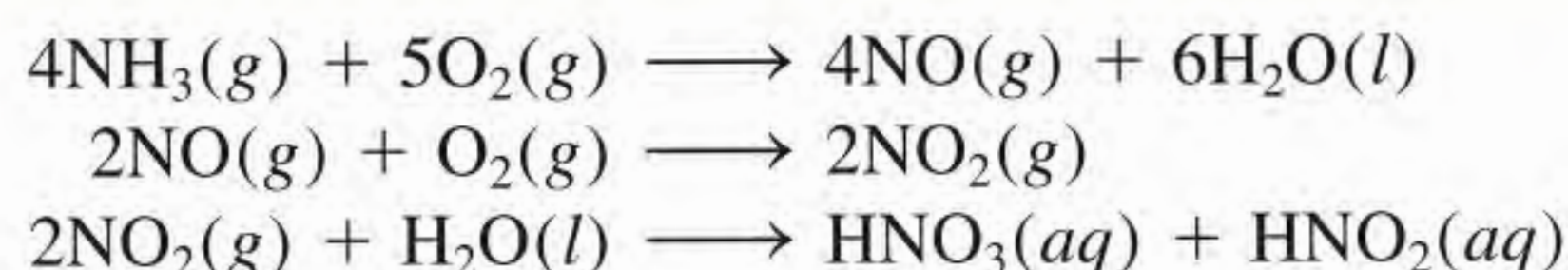
**(b)** O bicarbonato de sódio reage com o ácido hidroclorídico para formar dióxido de carbono, cloreto de sódio e água.

**(c)** Quando é aquecido em uma atmosfera rica em nitrogênio, o lítio forma nitreto de lítio.

**(d)** O tricloreto de fósforo reage com a água para formar ácido fosfórico e cloreto de hidrogênio.

**(e)** O óxido de cobre (II) aquecido com amônia forma cobre, nitrogênio gasoso e água.

**3.101** O processo de Ostwald é um processo industrial utilizado na produção do ácido nítrico e que é representado pelo seguinte conjunto de equações químicas

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(aq) + HNO_2(aq)$$

Sabendo que a porcentagem de rendimento para cada um dos 3 passos descritos é de 80%, determine qual é a massa de $NH_3$ (em g) necessária para a obtenção de 1,00 tonelada de $HNO_3$ por meio desse processo. (1 t = 2000 lb; 1 lb = 453,6 g.)

**3.102** Uma amostra de um composto constituído por Cl e O reage com um excesso de $H_2$, produzindo 0,233 g de HCl e 0,403 g de $H_2O$. Determine a fórmula empírica do composto.

**3.103** Quantos gramas de $H_2O$ serão produzidos na combustão completa de 26,7 g de butano ($C_4H_{10}$)?

**3.104** Uma amostra de 26,2 g de ácido oxálico hidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) é aquecida no forno até que toda a água seja eliminada. Que quantidade de ácido anidro restou?

**3.105** Um elemento X tem uma massa atômica de 33,42 u. Uma amostra de 27,22 g deste elemento combina-se com 84,10 g de outro elemento Y, formando o composto XY. Calcule a massa atômica de Y.

**3.106** Quantos mols de O são necessários para reagir com 0,212 mol de C para formar (a) CO e (b) $CO_2$?

**3.107** Uma química investigou dois isótopos de um certo elemento por espectrometria de massa. Ao longo do tempo, ela traçou diversos espectros dos referidos isótopos. Ao estudar os espectros, ela verificou que a altura do pico maior (correspondente ao isótopo mais abundante) aumentava consideravelmente em relação ao pico menor (correspondente ao isótopo menos abundante). Supondo que o espectrômetro de massa estava em boas condições de funcionamento, como você explicaria essa alteração?

**3.108** O sulfato de alumínio hidratado [$Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$] contém 8,10% em massa de Al. Calcule *x*, ou seja, o número de moléculas de água associadas a cada unidade de $Al_2(SO_4)_3$.

**3.109** A nitroglicerina explosiva ($C_3H_5N_3O_9$) também tem sido utilizada como uma droga no tratamento de pacientes cardíacos para alívio da dor (*angina pectoris*). Sabemos agora que a nitroglicerina produz óxido nítrico (NO), que relaxa os músculos, permitindo que as artérias se dilatem. Se cada molécula de nitroglicerina liberar um NO por átomo de N, calcule a porcentagem em massa do NO disponível a partir da nitroglicerina.

**3.110** O quilate é uma unidade de massa usada na ourivesaria. Quantos átomos de carbono há em um diamante de 24 quilates, sabendo que 1 quilate corresponde exatamente a 200 mg?

**3.111** Uma barra de ferro pesava 664 g. Após ter estado em contato com ar úmido durante um mês, 1/8 do ferro transformou-se em ferrugem ($Fe_2O_3$). Calcule a massa da barra de ferro e da ferrugem ao fim do referido tempo.

**3.112** Um certo óxido metálico tem a fórmula MO. Uma amostra desse óxido, com 39,46 g, é aquecida a altas temperaturas em atmosfera de hidrogênio com a finalidade de retirar o oxigênio sob a forma de moléculas de água. No final da reação restam 31,70 g de metal M. Sabendo que o oxigênio tem 16,00 u, calcule a massa atômica de M e identifique o elemento.

**3.113** Uma amostra de zinco (Zn) impura é tratada com excesso de ácido sulfúrico ($H_2SO_4$), formando-se sulfato de zinco ($ZnSO_4$) e hidrogênio molecular ($H_2$). (a) Escreva a equação equilibrada para a reação. (b) Se se obtém 0,0764 g de $H_2$ a partir de 3,86 g de amostra, calcule a porcentagem de pureza da amostra. (c) Que suposições você teve de fazer em (b)?

**3.114** Uma das reações que ocorre em um alto-forno, onde o minério de ferro é convertido em ferro fundido, é

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Suponha que foi obtido $1,64 \times 10^3$ kg de Fe a partir de $2,62 \times 10^3$ kg de amostra de $Fe_2O_3$. Se se considerar que a reação é completa, qual é a porcentagem de pureza de $Fe_2O_3$ na amostra inicial?

**3.115** O dióxido de carbono ($CO_2$) é o grande responsável pelo aquecimento global (efeito estufa). A combustão de combustíveis fósseis é uma das principais causas do aumento da concentração de $CO_2$ na atmosfera. O dióxido de carbono também é o produto final do metabolismo (ver Exemplo 3.13). Usando a glicose como um exemplo de alimento, determine a produção anual de $CO_2$, supondo que cada pessoa consome $5,0 \times 10^2$ g de glicose por dia. A população mundial é de 6,9 bilhões, e há 365 dias em um ano.

**3.116** Os carboidratos são compostos constituídos por carbono, hidrogênio e oxigênio cuja razão elementar entre hidrogênio e oxigênio é de 2:1. Sabendo que a porcentagem em massa de carbono em um dado carboidrato é de 40,0%, determine as fórmulas empírica e molecular do composto sabendo que a sua massa molar é aproximadamente 178 g.

**3.117** Qual das seguintes amostras tem maior massa: 0,72 g de $O_2$ ou 0,0011 mol de clorofila ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$)?

**3.118** A análise de um certo cloreto metálico, $XCl_3$, mostrou que este continha 67,2% de Cl em massa. Calcule a massa atômica de X e identifique o elemento.

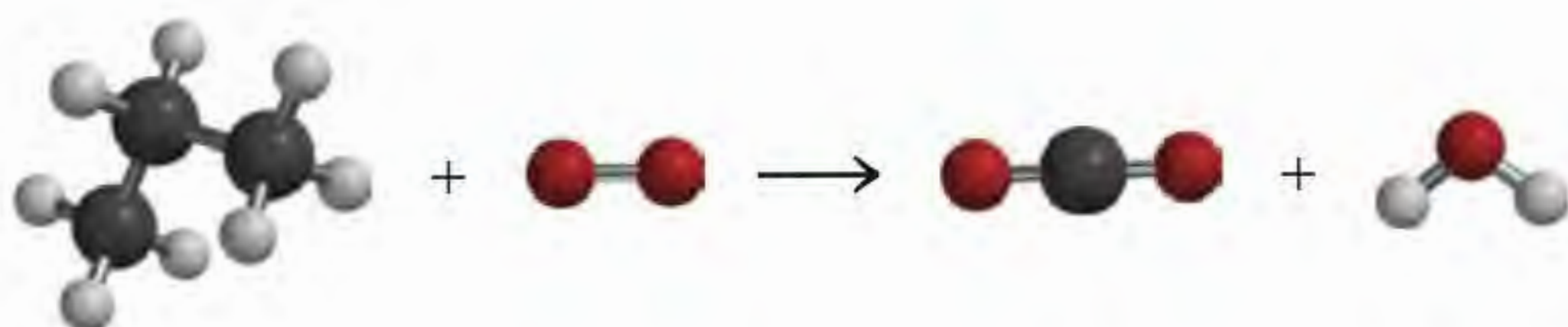
**3.119** A hemoglobina ($C_{2952}H_{4664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$) é o transportador de oxigênio do sangue. (a) Calcule a sua massa molar. (b) Um adulto médio tem cerca de 5,0 L de sangue. Cada mililitro de sangue contém aproximadamente $5,0 \times 10^9$ eritrócitos, ou glóbulos vermelhos, e cada glóbulo vermelho contém cerca de $2,8 \times 10^8$ moléculas de hemoglobina. Calcule a massa de hemoglobina (em g) em um adulto médio.

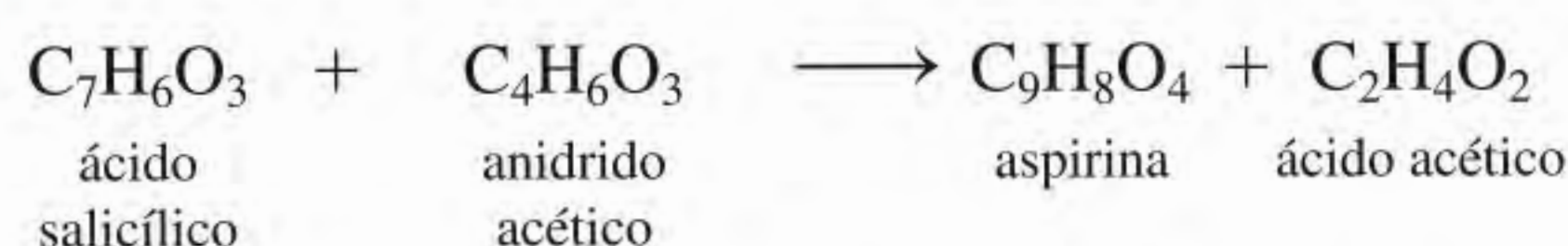
**3.120** A mioglobina armazena o oxigênio necessário a processos metabólicos nos músculos. Sabendo que ela contém um único átomo de ferro e que este corresponde a 0,34% da massa total, qual é a sua massa molar?

**3.121** Calcule o número de cátions e ânions em cada um dos seguintes compostos: (a) 0,764 g de CsI, (b) 72,8 g de $K_2Cr_2O_7$, (c) 6,54 g de $Hg_2(NO_3)_2$.

**3.122** Uma mistura de NaBr e de $Na_2SO_4$ contém 29,96% de Na em massa. Calcule a porcentagem em massa de cada composto da mistura.

**3.123** Considere a reação $3A + 2B \longrightarrow 3C$. Um estudante misturou 4,0 mols de A com 4,0 mols de B e obteve 2,8 mols de C. Qual é a porcentagem de rendimento da reação?

**3.124** Acerte a equação apresentada no modelo molecular a seguir.

**3.125** A aspirina, ou ácido acetilsalicílico, é sintetizada pela reação do ácido salicílico com o anidrido acético:

$$\underset{\text{ácido salicílico}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{anidrido acético}}{C_4H_6O_3} \longrightarrow \underset{\text{aspirina}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{ácido acético}}{C_2H_4O_2}$$

(a) Que quantidade de ácido salicílico é necessária para produzir 0,400 g de aspirina (mais ou menos o conteúdo de um comprimido), supondo-se que há anidrido acético em excesso? (b) Calcule a quantidade de ácido salicílico necessária se apenas 74,9% do ácido salicílico forem convertidos em aspirina. (c) Em uma experiência, 9,26 g de ácido salicílico reagem com 8,54 g de anidrido acético. Calcule o rendimento teórico de aspirina e a porcentagem de rendimento se forem produzidos apenas 10,9 g de aspirina.

**3.126** Calcule a composição percentual em massa de cada um dos elementos no fosfato de cálcio [$Ca_3(PO_4)_2$], o principal constituinte dos ossos.

**3.127** A lisina, aminoácido essencial do ser humano, contém C, H, O e N. Em uma dada experiência, a combustão completa de 2,175 g de lisina produziu 3,94 g de $CO_2$ e 1,89 g de $H_2O$. Em outra experiência, 1,873 g de lisina deu origem a 0,436 g de $NH_3$. (a) Calcule a fórmula empírica da lisina. (b) Sabendo que a sua massa molar é aproximadamente 150 g, determine a fórmula molecular do composto.

**3.128** Verifique se 1 g de moléculas de hidrogênio e 1 g de átomos de hidrogênio contêm o mesmo número de átomos.

**3.129** O número de Avogadro é muitas vezes apresentado como um fator de conversão entre unidades de massa atômica (u) e gramas (g). Estabeleça a relação entre u e gramas considerando como exemplo o átomo de flúor (19,00 u).

**3.130** As abundâncias naturais dos dois isótopos estáveis de hidrogênio (hidrogênio e deutério) são: 99,985% ${}^1_1H$ e 0,015% ${}^2_1H$. Admitindo que a água só existe como $H_2O$ ou como $D_2O$, calcule o número de moléculas de água pesada ($D_2O$) em 400 mL de água. (Densidade = 1,00 g/mL.)

**3.131** Um composto contendo apenas C, H e Cl foi estudado em um espectrômetro de massa. A maior massa observada corresponde a um íon de 52 u. Além deste, observou-se outro pico, três vezes mais intenso, para uma massa de 50 u. Deduza uma fórmula molecular razoável para o composto e explique as posições e intensidades dos picos observados. (*Sugestão:* o cloro é o único elemento que tem isótopos de abundâncias comparáveis: ${}^{35}_{17}Cl$ – 75,5% e ${}^{37}_{17}Cl$ – 24,5%. Para o H, suponha que há apenas o isótopo ${}^1_1H$, e para o C, apenas o ${}^{12}_{1}C$.)

**3.132** Na formação do monóxido de carbono, CO, 2,445 g de carbono combinam-se com 3,257 g de oxigênio. Sabendo que a massa atômica do carbono é 12,01 u, determine a massa atômica do oxigênio.

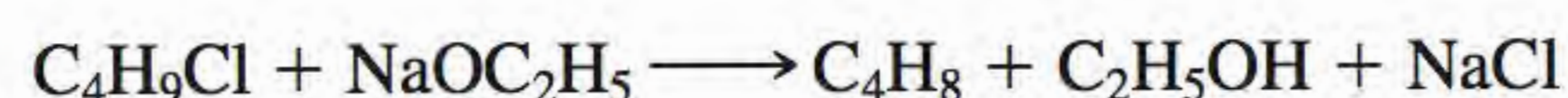
**3.133** Que proporção entre o cloro molecular ($Cl_2$) e o oxigênio molecular ($O_2$) resultará da dissociação do composto $Cl_2O_7$ nos elementos que o constituem?

**3.134** Qual das substâncias seguintes contém a maior massa de cloro? (a) 5,0 g $Cl_2$, (b) 60,0 g $NaClO_3$, (c) 0,10 mol KCl, (d) 30,0 g $MgCl_2$, (e) 0,50 mol $Cl_2$.

**3.135** Um composto formado por C, H e Cl contém 55,0% de Cl em massa. Se 9,00 g do composto contiverem $4,19 \times 10^{23}$ átomos de H, qual é a fórmula empírica do composto?

**3.136** A platina forma dois compostos diferentes com o cloro. Um deles contém 26,7% de Cl, e o outro, 42,1% de Cl (porcentagens em massa). Determine a fórmula empírica de cada um dos compostos.

**3.137** A seguinte reação é estequiométrica conforme está escrita

$$C_4H_9Cl + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_4H_8 + C_2H_5OH + NaCl$$

mas é frequentemente realizada com um excesso de $NaOC_2H_5$ para reagir com qualquer água que exista na mistura de reação e que poderia vir a reduzir o rendimento. Se a reação apresentada for realizada com 6,83 g de $C_4H_9Cl$, quantos gramas de $NaOC_2H_5$ serão necessários para ter um excesso molar de 50% desse reagente?

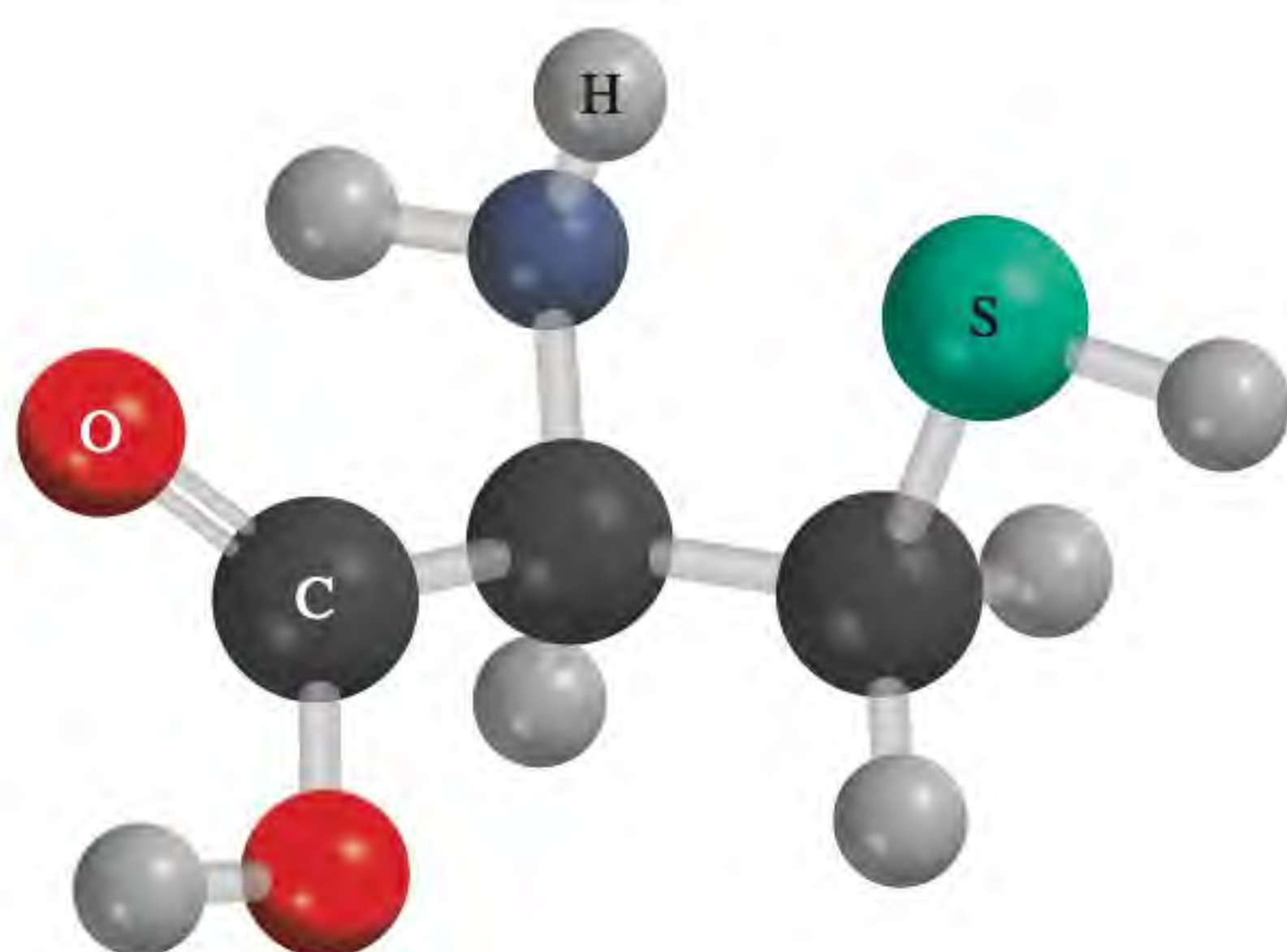
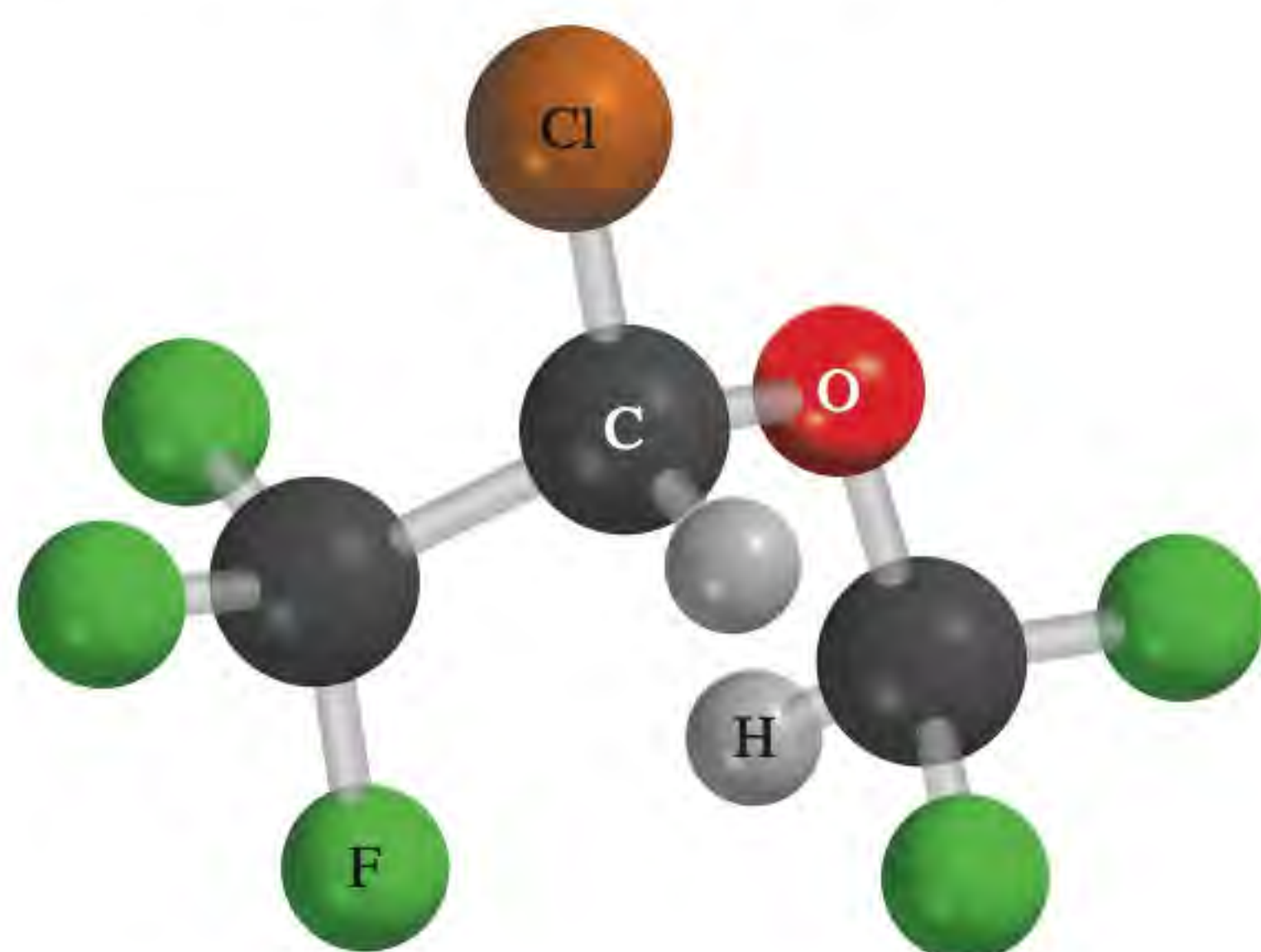
**3.138** Os compostos contendo rutênio (II) e bipiridina, $C_{10}H_8N_2$, têm recebido um interesse considerável devido ao seu papel em sistemas que convertem energia solar em eletricidade. O composto $[Ru(C_{10}H_8N_2)_3]Cl_2$ é sintetizado pela reação de $RuCl_3 \cdot 3H_2O(s)$ com três equivalentes molares de $C_{10}H_8N_2(s)$, junto com um excesso de trietilamina, $N(C_2H_5)_3(l)$, para converter o rutênio(III) em rutênio(II). A densidade da trietilamina é de 0,73 g/mL e, na síntese, são utilizados geralmente oito equivalentes molares. (a) Partindo do princípio de que você começa com 6,5 g de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, quantos gramas de $C_{10}H_8N_2$ e que volume de $N(C_2H_5)_3$ você deve utilizar na reação? (b) Dado que o rendimento desta reação é de 91%, quantos gramas de $[Ru(C_{10}H_8N_2)_3]Cl_2$ serão obtidos?

**3.139** Foram queimados 2,40 g de um óxido de metal X (massa molar = 55,9 g/mol) em monóxido de carbono (CO). Os produtos obtidos são o metal puro e dióxido de carbono. A massa do metal formado é 1,68 g. A partir destes dados, mostre que a fórmula mais simples para este óxido é $X_2O_3$ e escreva uma equação balanceada para a reação.

**3.140** Um composto X contém 63,3% de manganês (Mn) e 36,7% de O (porcentagens em massa). Quando X é aquecido, o oxigênio gasoso é envolvido em uma reação, formando um novo composto, Y, contendo 72,0% de Mn e 28,0% de O. (a) Determine as fórmulas empíricas de X e Y. (b) Escreva uma equação balanceada para a conversão de X em Y.

**3.141** A fórmula do cloreto de bário hidratado é $BaCl_2 \cdot xH_2O$. Se 1,936 g do composto origina 1,864 g de $BaSO_4$ anidro após um tratamento com ácido sulfúrico, calcule o valor de *x*.

**3.142** Foi estimado que no dia em que o Monte Santa Helena entrou em erupção (18 de maio de 1980), cerca de $4{,}0 \times 10^5$ toneladas de $SO_2$ foram liberadas na atmosfera. Se todo o $SO_2$ foi finalmente convertido em ácido sulfúrico, quantas toneladas deste ácido foram produzidas?

**3.143** A cisteína, mostrada aqui, é um dos 20 aminoácidos encontrados em proteínas humanas. Escreva a fórmula molecular e calcule a sua composição percentual em massa.

**3.144** O Isoflurano, mostrado aqui, é um anestésico por inalação comum. Escreva sua fórmula molecular e calcule a sua composição percentual em massa.

**3.145** Uma mistura de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ é aquecida até toda a água ser liberada. Se 5,020 g da mistura originarem 2,988 g de sais anidros, qual é a porcentagem em massa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

**3.146** Quando 0,273 g de Mg é fortemente aquecido em uma atmosfera de nitrogênio ($N_2$), ocorre uma reação química. O produto da reação tem massa de 0,378 g. Determine a fórmula empírica do composto que contém Mg e N e dê-lhe um nome.

**3.147** Uma amostra de metano ($CH_4$) e etano ($C_2H_6$) de 13,43 g é completamente queimada em oxigênio. Se a massa total de $CO_2$ e de $H_2O$ produzida for de 64,84 g, calcule a fração de $CH_4$ na mistura.

**3.148** A gasolina com chumbo contém um aditivo para evitar as detonações no motor. A análise do aditivo revelou a existência de carbono, hidrogênio e chumbo (Pb) (daí o nome "gasolina com chumbo"). Quando 51,36 g deste composto são queimados em um equipamento como o da Figura 3.6, formam-se 55,90 g de $CO_2$ e 28,61 g de $H_2O$. Determine a fórmula empírica do aditivo da gasolina.

**3.149** Devido ao efeito prejudicial ao meio ambiente, o composto de chumbo referido no problema 3.148 foi substituído pelo éter metil *terc*-butílico (um composto de C, H e O) com vistas ao melhoramento da gasolina. (A partir de 1999, este composto também foi abandonado pois detectou-se que ele era um contaminante das águas potáveis). Quando 12,1 g deste composto são queimados em um equipamento como o da Figura 3.6, formam-se 30,2 g de $CO_2$ e 14,8 g de $H_2O$. Determine a fórmula empírica deste composto.

**3.150** Suponha que você dispõe de um cubo formado por magnésio metálico (Mg) com aresta de 1,0 cm. (a) Calcule o número de átomos de Mg nesse cubo. (b) Os átomos são considerados esferas. Por conseguinte, em um cubo os átomos de Mg não podem preencher todo o espaço disponível. Se apenas 74% do espaço interior do cubo estiverem preenchidos pelos átomos de Mg, calcule o raio do átomo de Mg em picômetros. (A densidade do Mg é 1,74 g/cm$^3$ e o volume de uma esfera de raio $r$ é $4/3\pi r^3$.)

**3.151** Uma determinada amostra de carvão contém 1,6% (porcentagem em massa) de enxofre. Quando o carvão é queimado, o enxofre é convertido em dióxido de enxofre. Para evitar a poluição do ar, este dióxido de enxofre é tratado com óxido de cálcio (CaO) para formar sulfito de cálcio ($CaSO_3$). Calcule a massa diária (em quilogramas) de CaO necessária em uma usina que consuma $6{,}60 \times 10^6$ kg de carvão por dia.

**3.152** O ar é uma mistura de muitos gases. Contudo, quando se calcula a sua "massa molar", devem ser considerados apenas os três maiores componentes: nitrogênio, oxigênio e argônio. Considerando que ao nível do mar um mol de ar é constituído por 78,08% de nitrogênio, 20,95% de oxigênio e 0,97% de argônio, qual é a massa molar do ar?

**3.153** (a) Determine a massa de cálcio metálico que contém o mesmo número de mols que 89,6 g de zinco metálico. (b) Calcule o número de mols de flúor molecular que tem a mesma massa que 36,9 mols de argônio. (c) Qual é a massa de ácido sulfúrico que contém 0,56 mol de átomos de oxigênio? (d) Determine o número de mols de ácido fosfórico contido em 2,12 g de átomos de hidrogênio.

**3.154** Uma importante utilização industrial do ácido clorídrico é na decapagem de metal. Este processo envolve a remoção de camadas de óxido de metal de superfícies metálicas para prepará-las para serem revestidas. (a) Escreva uma equação entre o óxido de ferro(III), que representa a camada de ferrugem sobre o ferro, e o HCl para formar cloreto de ferro(III) e água. (b) Se 1,22 mol de $Fe_2O_3$ e 289,2 g de HCl reagirem, quantos gramas de $FeCl_3$ serão produzidos?

**3.155** O octano ($C_8H_{18}$) é um componente da gasolina. A combustão completa do octano leva à formação de $CO_2$ e $H_2O$. A combustão incompleta produz CO e $H_2O$ e, além de reduzir a eficiência do motor, é tóxica. Em um determinado teste, foram consumidos 3785,4 L de octano por um motor. A massa total de CO, $CO_2$ e $H_2O$ produzida foi de 11,53 kg. Calcule a eficiência do processo, ou seja, determine a fração de octano convertida em $CO_2$. A densidade do octano é 0,7 kg/L.

**3.156** Industrialmente, o hidrogênio gasoso pode ser preparado aquecendo gás propano ($C_3H_8$) com vapor de água a cerca de 400°C. Os produtos da reação são monóxido de carbono (CO) e hidrogênio gasoso ($H_2$). (a) Escreva a equação balanceada para a reação. (b) Quantos quilogramas de $H_2$ podem ser obtidos a partir de $2,84 \times 10^3$ kg de propano?

**3.157** Em uma síntese natural, um químico prepara uma complexa molécula biológica inteiramente a partir de materiais não biológicos. Sabe-se que as moléculas-alvo contêm muitas vezes agentes terapêuticos potenciais e as reações orgânicas que se desenvolvem ao longo do processo beneficiam todos os químicos. A síntese geral, no entanto, requer muitos passos e, por isso, é importante obter os melhores rendimentos percentuais em cada etapa. Qual é porcentagem de rendimento global para esta síntese que tem 24 passos e na qual cada passo tem rendimento real de 80%?

**3.158** O que está errado ou é ambíguo em cada uma das seguintes declarações?

(a) $NH_4NO_2$ é o reagente limitante na reação

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

(b) Os reagentes limitantes da reação apresentada são o $NH_3$ e o NaCl.

$$NH_3(aq) + NaCl(aq) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow NaHCO_3(aq) + NH_4Cl(aq)$$

**3.159** (a) A espectrometria de massa pode ser usada para determinar as fórmulas de moléculas pequenas. Para exemplificar isso, faça a atribuição provável da identidade da molécula que origina o seguinte espectro de massa: picos a 16 u, 17 u, 18 u e 64 u. (b) Entre outras, há duas moléculas pequenas que podem produzir um pico a 44 u: $C_3H_8$ e $CO_2$. Nestes casos, é necessário procurar outros picos que possam ser devidos à quebra da molécula em fragmentos menores. Por exemplo, se, além de um pico observado a 44 u, existir outro a 15 u, qual será a molécula a 44 u? Por quê? (c) Com que precisão é necessário medir as massas de $C_3H_8$ e $CO_2$ para permitir sua distinção? Considere que: $^1H$(1,00797 u), $^{12}C$ (12,00000 u) e $^{16}O$ (15,99491).

**3.160** A potassa é qualquer mineral de potássio que seja utilizado como fonte de potássio. A maior parte da potassa produzida nos Estados Unidos é empregada como fertilizante. As maiores fontes de potassa são o cloreto de potássio (KCl) e o sulfato de potássio ($K_2SO_4$). A produção da potassa é muitas vezes referida como equivalente à do óxido de potássio ($K_2O$) ou ainda à quantidade de $K_2O$ que pode ser obtida a partir de qualquer mineral. (a) Se KCl custar $0,55 por kg, a que preço ($ por kg) o $K_2SO_4$ terá de ser vendido de modo a fornecer a mesma quantidade de potássio sem prejuízo? (b) Qual é a massa de $K_2O$ (em kg) que contém um número de mols de átomos de K igual ao existente em 1,00 kg de KCl?

**3.161** Uma amostra de 21.496 g de magnésio é queimada em ar para formar óxido de magnésio e nitreto de magnésio. Quando os produtos são tratados com água, são gerados 2,813 g de amônia gasosa. Calcule as quantidades de nitreto de magnésio e de óxido de magnésio formadas.

**3.162** Um determinado metal M forma um brometo contendo 53,79% de Br em massa. Qual é a fórmula química do composto?

**3.163** Uma amostra de ferro pesando 15,0 g foi aquecida com clorato de potássio ($KClO_3$) em um recipiente no qual se fez o vácuo. O oxigênio gerado a partir da decomposição do $KClO_3$ converteu uma parte do Fe em $Fe_2O_3$. Se a massa combinada de Fe e de $Fe_2O_3$ foi 17,9 g, calcule a massa de $Fe_2O_3$ formado e a massa de $KClO_3$ decomposto.

**3.164** Uma amostra contendo NaCl, $Na_2SO_4$ e $NaNO_3$ dá a seguinte análise elementar: Na: 32,08%; O: 36,01%; Cl: 19,51%. Calcule a porcentagem em massa de cada composto da amostra.

**3.165** Uma amostra com 10,00 g de sódio reage com oxigênio para formar 13,83 g de óxido de sódio ($Na_2O$) e de peróxido de sódio ($Na_2O_2$). Calcule a composição percentual da mistura.

## Interpretação, modelação e estimativa

**3.166** Enquanto a maioria dos isótopos de elementos leves, como o oxigênio e o fósforo, contêm um número relativamente igual de prótons e de nêutrons, há resultados recentes que indicam que uma nova classe de isótopos ricos em nêutrons pode ser preparada. Estes isótopos empurram os limites da estabilidade nuclear porque inúmeros nêutrons se aproximam da linha de gotejamento de nêutrons (em inglês, "neutron drip line"). Eles podem desempenhar um papel fundamental nas reações nucleares das estrelas. Foi registrado um isótopo excepcionalmente pesado de alumínio ($^{43}_{13}Al$). Quantos nêutrons a mais este átomo contém comparado com os de um átomo médio de alumínio?

**3.167** Sem recorrer a cálculos pormenorizados, coloque as seguintes substâncias em ordem crescente de número de mols: 20,0 g Cl, 35,0 g Br e 94,0 g I.

**3.168** Sem recorrer a cálculos pormenorizados, estime qual é o elemento que tem a maior composição percentual em massa em cada um dos seguintes compostos:

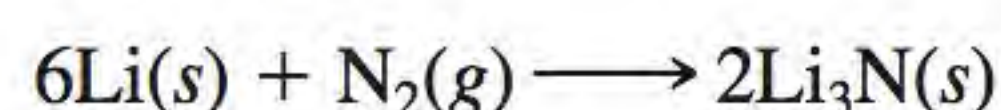
(a) $Hg(NO_3)_2$

(b) $NF_3$

(c) $K_2Cr_2O_7$

(d) $C_{2952}H_{4664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$

**3.169** Considere a reação

$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

Sem recorrer a cálculos pormenorizados, escolha uma das seguintes combinações na qual o nitrogênio é o reagente limitante:

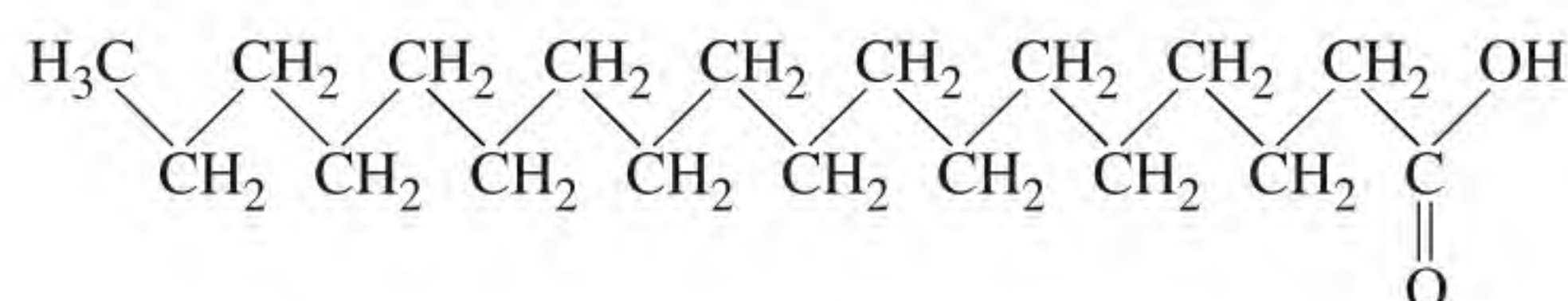
(a) 44 g Li e 38 g $N_2$

(b) 1380 g Li e 842 g $N_2$

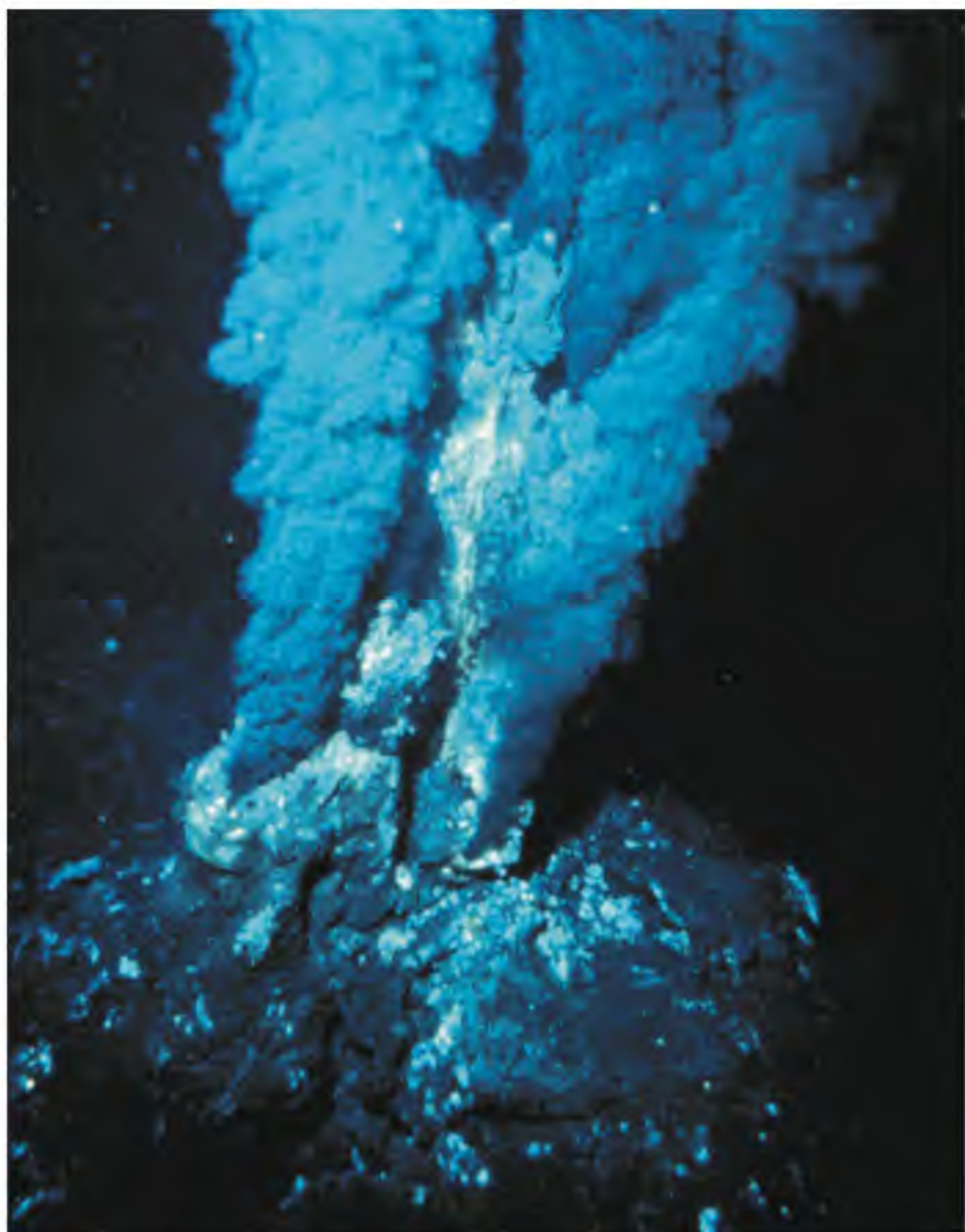
(c) 1,1 g Li e 0,81 g $N_2$

**3.170** Considere que uma laranja tem a forma de um cubo e a superfície da Terra é um quadrado. Estime qual será a altura, em milhas, de uma pilha de laranjas que contém tantos frutos quanto o número de Avogadro e que cobre toda a superfície da Terra.

**3.171** O uso do ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) na determinação da *ordem de grandeza* do número de Avogadro é considerado um método rude, mas eficaz. Quando se adiciona ácido esteárico à água, as moléculas do ácido agrupam-se à superfície da água formando uma monocamada; isto é, a camada tem apenas a espessura de uma molécula. A área transversal de cada molécula de ácido é de 0,21 $nm^2$. Em uma dada experiência, verificou-se que foi necessário $1,4 \times 10^{-4}$ g de ácido esteárico para formar uma monocamada à superfície da água contida em um recipiente de 20 cm de diâmetro. Com base nestas medidas, determine o número de Avogadro.

$H_3C$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ OH
$CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ C(=O)

## Respostas dos exercícios

**3.1** 10,81 u. **3.2** 3,59 mol. **3.3** $2,57 \times 10^3$ g. **3.4** $8,49 \times 10^{21}$ átomos de K. **3.5** 32,04 u. **3.6** 1,66 mol. **3.7** $5,81 \times 10^{24}$ átomos de H. **3.8** 2,055% H; 32,69% S; 65,25% O. **3.9** $KMnO_4$ (permanganato de potássio). **3.10** 196 g. **3.11** $B_2H_6$. **3.12** $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$. **3.13** 235 g. **3.14** 0,769 g. **3.15** (a) 234 g, (b) 234 g. **3.16** 25,1 g **3.17** (a) 863 g, (b) 93,0%.

# 4 Reações em solução aquosa



Quando a água superaquecida, rica em minerais, é expulsa para o leito do oceano por meio da lava de um vulcão oceânico, formam-se fumarolas negras. O sulfeto de hidrogênio converte os íons metálicos em sulfetos metálicos insolúveis.

## Neste capítulo

- Começamos estudando as propriedades das soluções preparadas pela dissolução de substâncias na água, chamadas soluções aquosas. As soluções aquosas podem ser classificadas como eletrólitos ou não eletrólitos, dependendo de sua capacidade de conduzir eletricidade. (**4.1**)
- Vamos ver que as reações de precipitação são aquelas nas quais o produto é um composto insolúvel. Aprenderemos a representar essas reações utilizando equações iônicas e equações iônicas líquidas. (**4.2**)
- Em seguida vamos conhecer as reações ácido-base, que envolvem a transferência de um próton ($H^+$) de um ácido para uma base. (**4.3**)
- Depois vamos ver as reações de oxidação-redução (redox) nas quais os elétrons são transferidos entre os reagentes. Veremos que há vários tipos de reações redox. (**4.4**)
- Para fazermos estudos quantitativos das soluções, vamos aprender a expressar a concentração de uma solução em molaridade. (**4.5**)
- Finalmente, vamos aplicar o nosso conhecimento do método do mol do Capítulo 3 aos três tipos de reações estudadas aqui. Vamos ver como é usada a análise gravimétrica para estudar as reações de precipitação e como a técnica da titulação é usada para estudar reações ácido-base e redox. (**4.6**, **4.7** e **4.8**)

Muitas reações químicas e praticamente todos os processos biológicos ocorrem em meio aquoso. Neste capítulo serão discutidas as três principais categorias de reações que ocorrem em solução aquosa: reações de precipitação, reações ácido-base e reações redox. Nos capítulos mais adiante serão estudadas as propriedades e características estruturais da água – o chamado *solvente universal* – e suas soluções.

## 4.1 Propriedades gerais das soluções aquosas

Uma ***solução*** é *uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias*. O ***soluto*** *é a substância presente em menor quantidade* e o ***solvente*** *é a substância presente em maior quantidade*. Uma solução pode ser gasosa (como o ar), sólida (como uma liga metálica) ou líquida (água do mar, por exemplo). Nesta seção discutiremos apenas ***soluções aquosas***, em que *o soluto é inicialmente um líquido ou um sólido e o solvente é a água.*

### Propriedades eletrolíticas

Todos os solutos solúveis em água pertencem a uma de duas categorias: eletrólitos ou não eletrólitos. Um ***eletrólito*** é *uma substância que, quando dissolvida em água, produz uma solução capaz de conduzir eletricidade*. Um ***não eletrólito*** *não conduz eletricidade quando dissolvido em água*. A Figura 4.1 mostra um método fácil e direto de distinguir eletrólitos de não eletrólitos. Um par de eletrodos inertes (cobre ou platina) é imerso em um copo de água. Para que a lâmpada se acenda, a corrente elétrica deve passar de um eletrodo para o outro, completando assim o circuito. A água pura é um condutor de eletricidade muito fraco. No entanto, se adicionarmos uma pequena quantidade de cloreto de sódio (NaCl), a lâmpada acende-se assim que o sal se dissolve na água. Quando o NaCl sólido se dissolve em água, ele se separa nos seus íons $Na^+$ e $Cl^-$. Os íons $Na^+$ são atraídos para o eletrodo negativo, e os íons $Cl^-$, para o eletrodo positivo. Este movimento iônico é equivalente ao fluxo de elétrons ao longo de um fio metálico. Como a solução de NaCl conduz eletricidade, dizemos que o NaCl é um eletrólito. A água pura, por conter poucos íons, não conduz eletricidade.

A água da torneira conduz eletricidade porque contém muitos íons dissolvidos.

Animação
Eletrólitos fortes, eletrólitos fracos e não eletrólitos

A comparação da intensidade da luz da lâmpada para as mesmas quantidades molares de diferentes substâncias dissolvidas ajuda-nos a distinguir entre eletrólitos fortes e fracos. Uma característica dos eletrólitos fortes é que se considera estarem 100% dissociados nos seus íons em solução. (Por *dissociação*

(a) (b) (c)

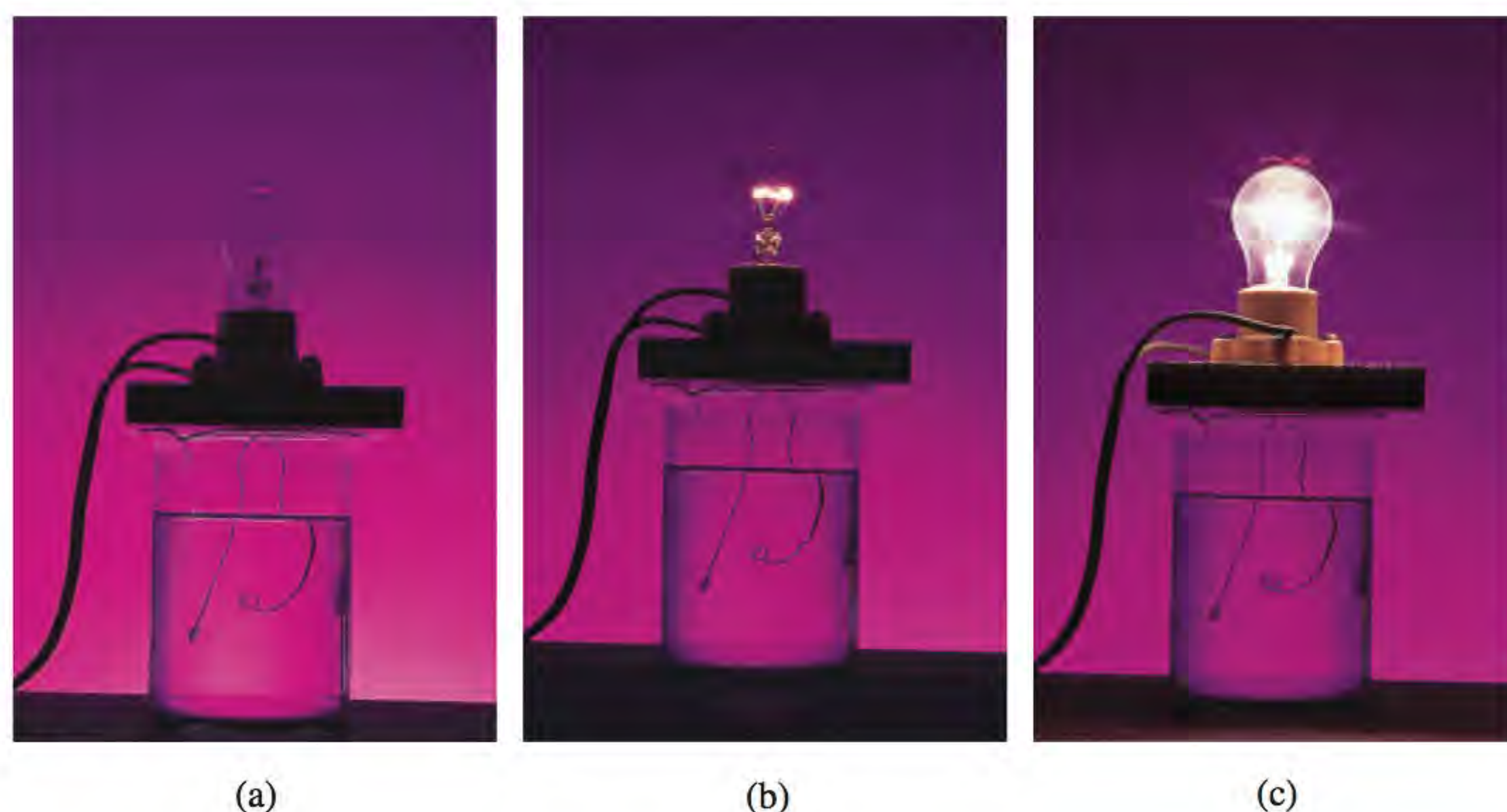



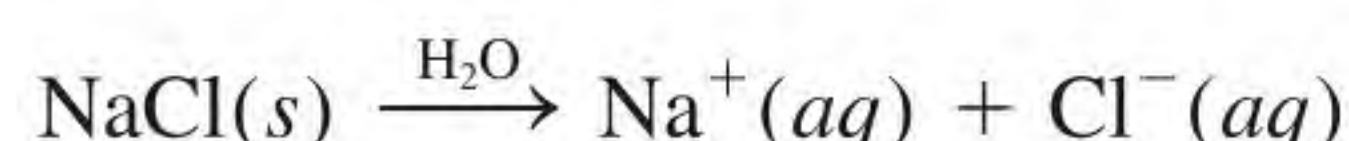
**Figura 4.1** Uma montagem para distinguir eletrólitos e não eletrólitos. A facilidade com que uma solução conduz eletricidade depende do número de íons que ela contém. (a) Uma solução não eletrolítica não contém íons, assim, a lâmpada não se acende. (b) Uma solução eletrolítica fraca contém poucos íons e a luz da lâmpada é fraca. (c) Uma solução eletrolítica forte contém muitos íons e a luz da lâmpada é forte. A quantidade molar dos solutos dissolvidos é igual nos três casos.

**Tabela 4.1** Classificação dos solutos em solução aquosa

| Eletrólitos fortes | Eletrólitos fracos | Não eletrólitos |
|---|---|---|
| HCl | $CH_3COOH$ | $(NH_2)_2CO$ (ureia) |
| $HNO_3$ | HF | $CH_3OH$ (metanol) |
| $HClO_4$ | $HNO_2$ | $C_2H_5OH$ (etanol) |
| $H_2SO_4$* | $NH_3$ | $C_6H_{12}O_6$ (glicose) |
| NaOH | $H_2O$** | $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarose) |
| $Ba(OH)_2$ | | |
| Compostos iônicos | | |

* $H_2SO_4$ tem dois íons $H^+$ ionizáveis, mas apenas um dos íons $H^+$ é completamente ionizado.
** A água pura é um eletrólito extremamente fraco.

entende-se a quebra do composto em cátions e ânions.) Assim, representamos o cloreto de sódio dissolvido na água como

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Esta equação mostra que todo o cloreto de sódio se dissolve e se separa em $Na^+$ e $Cl^-$; não há unidades NaCl não dissociadas em solução.

A Tabela 4.1 apresenta alguns exemplos de eletrólitos fortes, eletrólitos fracos e não eletrólitos. Compostos iônicos, como cloreto de sódio, iodeto de potássio (KI) e nitrato de cálcio [$Ca(NO_3)_2$], são eletrólitos fortes. É interessante mencionar que os fluidos do corpo humano contêm muitos eletrólitos fortes e fracos.

A água é um bom solvente para compostos iônicos. Apesar de a água ser uma molécula eletricamente neutra, ela tem uma região positiva (os átomos de H) e uma região negativa (os átomos de O) ou "polos" positivos e negativos; por esta razão, a água é um solvente *polar*. Quando um composto iônico, como o cloreto de sódio, é dissolvido em água, a rede tridimensional dos íons no sólido é destruída. Os íons $Na^+$ e $Cl^-$ ficam separados e sofrem ***hidratação***, *processo no qual um íon é rodeado por moléculas de água dispostas de uma determinada maneira*. Cada íon $Na^+$ é rodeado por um número de moléculas de água orientadas com a sua extremidade negativa na direção do cátion. Do mesmo modo, cada íon $Cl^-$ é rodeado por um número de moléculas de água orientadas com a sua extremidade positiva na direção do ânion (Figura 4.2). A hidratação ajuda a estabilizar os íons em solução e evita a combinação entre cátions e ânions.

Animação Hidratação

Os ácidos e as bases também são eletrólitos. Alguns ácidos, incluindo o ácido clorídrico (HCl) e o ácido nítrico ($HNO_3$), são eletrólitos fortes. Estes ácidos ionizam-se completamente em água; por exemplo, quando o ácido clorídrico gasoso é dissolvido em água, formam-se íons $H^+$ e $Cl^-$ hidratados:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Em outras palavras, *todas* as moléculas de HCl dissolvidas originam íons $H^+$ e $Cl^-$ hidratados. Assim, quando escrevemos HCl(*aq*), entende-se que apenas estão presentes na solução íons $H^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$, não havendo moléculas de HCl

**Figura 4.2** Hidratação dos íons $Na^+$ e $Cl^-$

hidratadas. Por outro lado, alguns ácidos, como o ácido acético ($CH_3COOH$), que dá ao vinagre o sabor ácido, não se ionizam completamente, sendo designados como eletrólitos fracos. Representa-se a ionização do ácido acético como:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

onde $CH_3COO^-$ é denominado íon acetato. Utilizaremos o termo *ionização* para descrever a separação de ácidos e bases em seus íons. Ao escrever a fórmula do ácido acético como $CH_3COOH$, indicamos que o próton que sofre ionização se encontra no grupo COOH.

$CH_3COOH$

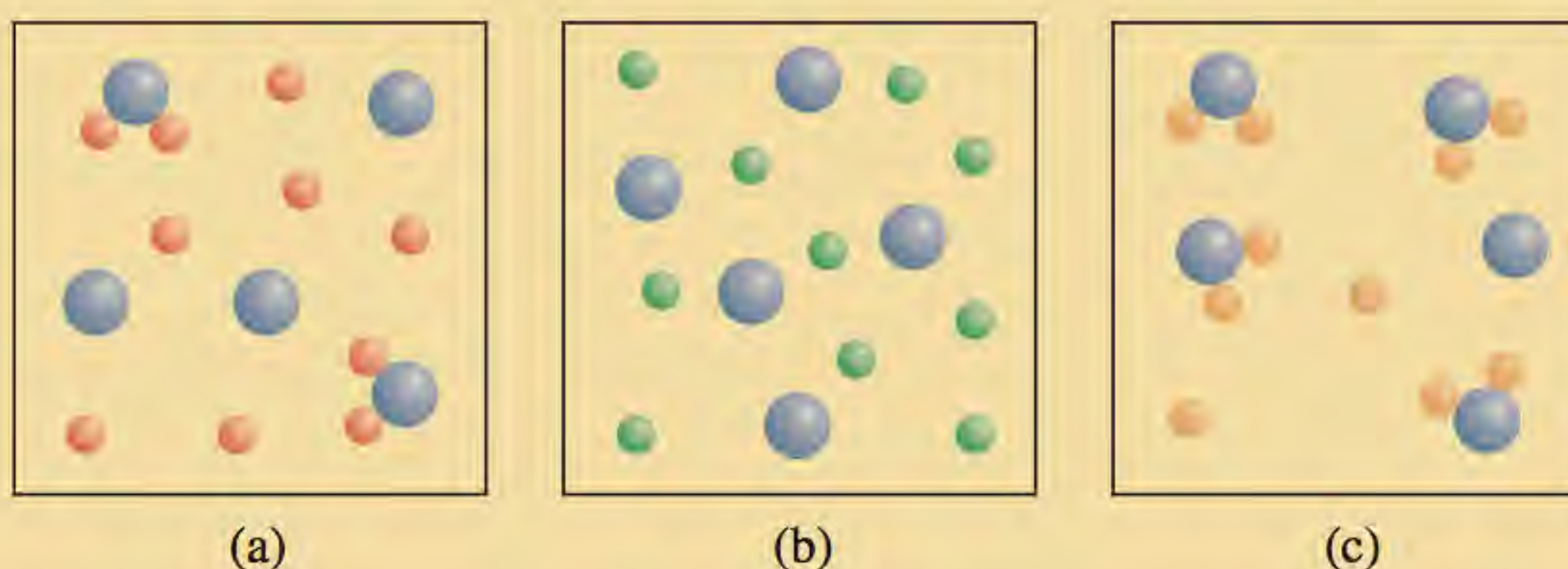
A ionização do ácido acético é escrita com uma dupla seta que representa uma ***reação reversível***; isto é, *a reação pode ocorrer nos dois sentidos*. Inicialmente, algumas moléculas de $CH_3COOH$ são quebradas originando íons $CH_3COO^-$ e $H^+$. À medida que o tempo passa, alguns dos íons $CH_3COO^-$ e $H^+$ podem combinar-se entre si dando moléculas $CH_3COOH$. Por fim, atinge-se uma etapa em que as moléculas de ácido se quebram tão depressa quanto a combinação dos íons. Esta situação, em que não se observa qualquer transformação efetiva (embora uma atividade contínua se verifique a nível molecular), designa-se por *equilíbrio químico*. Assim, o ácido acético é um eletrólito fraco porque a sua ionização em água é incompleta. Pelo contrário, em uma solução de ácido clorídrico, os íons $H^+$ e $Cl^-$ não têm tendência a se combinar para formar HCl molecular. Utiliza-se, portanto, uma seta simples para representar ionizações completas.

Existem muitos tipos de equilíbrio químico. Retomaremos este importante tópico no Capítulo 14.

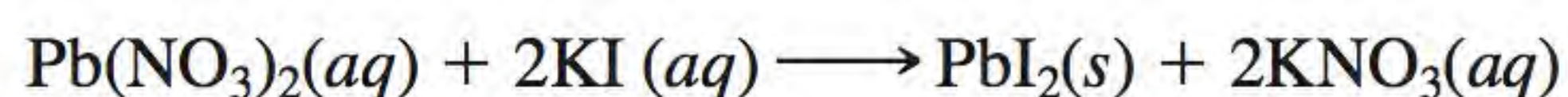
### Revisão de conceitos

Os diagramas mostram três compostos $AB_2$ (a), $AC_2$ (b) e $AD_2$ (c) dissolvidos em água. Qual é o eletrólito mais forte e qual é o mais fraco? (Para simplificar, as moléculas da água não foram representadas.)

(a) (b) (c)

## 4.2 Reações de precipitação

Animação
Reações de precipitação

Um dos tipos mais comuns de reações que ocorrem em solução aquosa é a *reação de precipitação*, que é *caracterizada pela formação de um produto insolúvel, ou* ***precipitado***. Um *precipitado* é um *sólido insolúvel que se separa da solução*. As reações de precipitação envolvem geralmente compostos iônicos. Por exemplo, quando uma solução aquosa de nitrato de chumbo [$Pb(NO_3)_2$] é adicionada a uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI), ocorre a formação de um precipitado amarelo de iodeto de chumbo (II) ($PbI_2$):

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2KI\,(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(aq)$$

O nitrato de potássio fica em solução. A Figura 4.3 mostra a evolução desta reação.

A reação anterior é o exemplo de uma reação de metátese (também designada como reação de dupla troca), que envolve troca entre os dois compostos. (Neste caso, os cátions nos dois compostos trocam ânions, de modo que $Pb^{2+}$

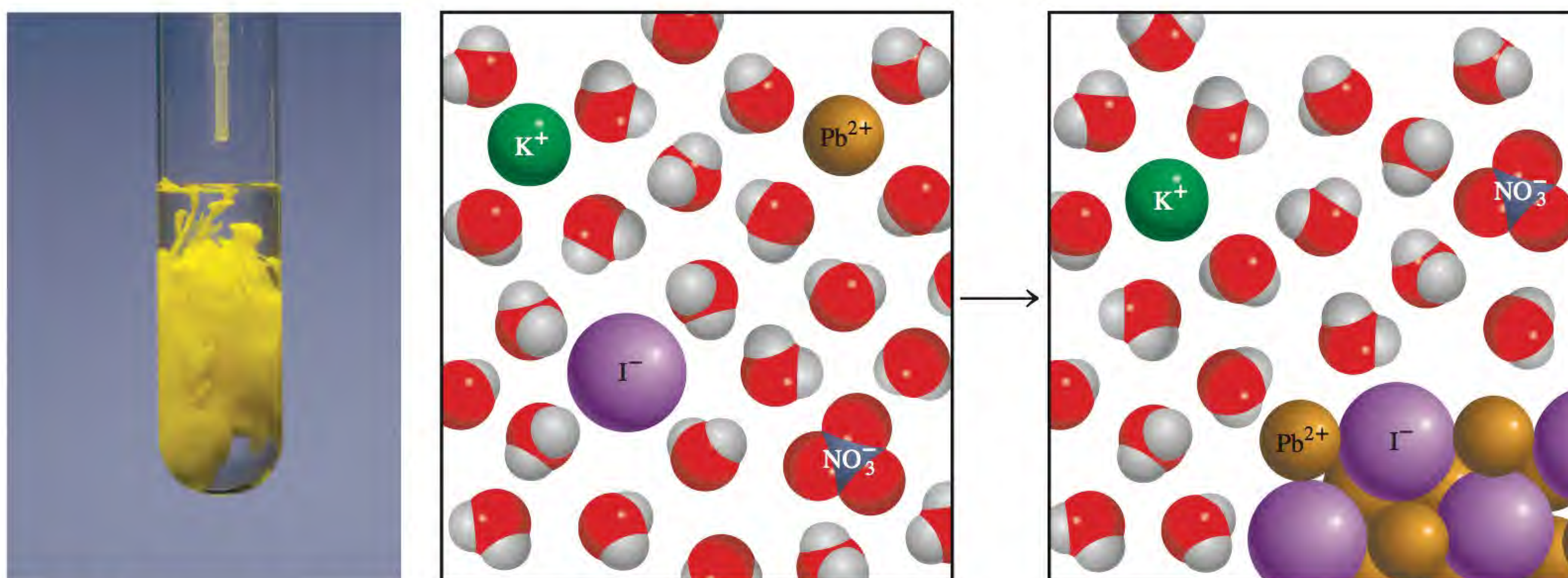



**Figura 4.3** Formação de um precipitado (amarelo) de $PbI_2$ quando uma solução de $Pb(NO_3)_2$ é adicionada a uma solução de KI.

combina-se $I^-$ e fica como $PbI_2$ e $K^+$ recebe $NO_3^-$ e se transforma em $KNO_3$). Como veremos, as reações de precipitação discutidas neste capítulo são exemplos de reações metatéticas.

## Solubilidade

Como prever se haverá formação de um precipitado quando um composto é adicionado a uma solução ou quando se misturam duas soluções? Tudo depende da ***solubilidade*** do soluto, definida como *a máxima quantidade de soluto que pode ser dissolvida em uma certa quantidade de solvente a uma dada temperatura.* Qualitativamente, as substâncias classificam-se como "solúveis", "pouco solúveis" ou "insolúveis". Uma substância é solúvel quando uma considerável quantidade dessa substância se dissolve a olho nu em uma certa quantidade de água. Caso contrário a substância é considerada pouco solúvel ou insolúvel. Todos os compostos iônicos são eletrólitos fortes, mas não são todos igualmente solúveis.

A Tabela 4.2 apresenta alguns compostos iônicos e a sua classificação em solúveis ou insolúveis. No entanto, lembre-se de que alguns compostos insolúveis também se dissolvem até uma certa quantidade. Na Figura 4.4 estão representados vários precipitados.

**Tabela 4.2** Regras de solubilidade para compostos iônicos em água a 25°C

| **Compostos solúveis** | **Exceções** |
|---|---|
| Compostos contendo íons de metais alcalinos ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$ e o íon amônio ($NH_4^+$) | |
| Nitratos ($NO_3^-$), acetatos ($CH_3COO^-$), bicarbonatos ($HCO_3^-$), cloratos ($ClO_3^-$) e percloratos ($ClO_4^-$) | |
| Haletos ($Cl^-$, $Br^-$, $I^-$) | Haletos de $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$ e $Pb^{2+}$. |
| Sulfatos ($SO_4^{2-}$) | Sulfatos de $Ag^+$, $Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Hg_2^{2+}$ e $Pb^{2+}$ |
| **Compostos insolúveis** | **Exceções** |
| Carbonatos ($CO_3^{2-}$), fosfatos ($PO_4^{3-}$), cromatos ($CrO_4^{2-}$), sulfetos ($S^{2-}$) | Compostos contendo íons de metais alcalinos e o íon amônio |
| Hidróxidos ($OH^-$) | Compostos contendo íons de metais alcalinos e o íon $Ba^{2+}$ |

**Figura 4.4** Aspecto de alguns precipitados. Da esquerda para a direita: CdS, PbS, $Ni(OH)_2$ e $Al(OH)_3$.

No Exemplo 4.1 aplicam-se as regras de solubilidade referidas na Tabela 4.2.

## Exemplo 4.1

Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis: (a) sulfato de prata ($Ag_2SO_4$), (b) carbonato de cálcio ($CaCO_3$), (c) fosfato de sódio ($Na_3PO_4$).

***Estratégia*** Embora não seja necessário memorizar os valores de solubilidade dos compostos, devemos, no entanto, fixar determinadas regras: todos os compostos iônicos contendo cátions de metais alcalinos; o íon amônio; e os íons nitrato, bicarbonato e clorato são solúveis. Para outros compostos, consultamos a Tabela 4.2.

***Resolução*** (a) De acordo com a Tabela 4.2, $Ag_2SO_4$ é insolúvel. (b) O composto é um carbonato e o Ca é um metal do Grupo 2. Logo, $CaCO_3$ é insolúvel. (c) O sódio é um metal alcalino (Grupo 1), logo, $Na_3PO_4$ é solúvel.

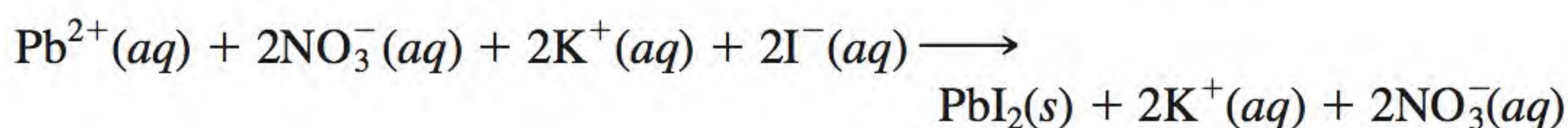
**Problemas semelhantes: 4.19, 4.20.**

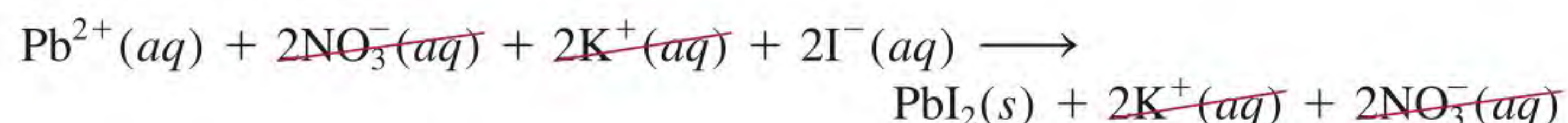
***Exercício*** Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis: (a) CuS, (b) $Ca(OH)_2$, (c) $Zn(NO_3)_2$.

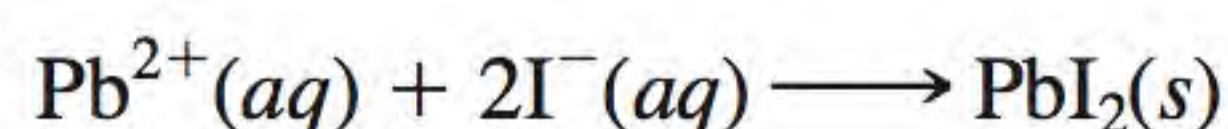
## Equações moleculares e equações iônicas

A equação que descreve a precipitação do iodeto de chumbo na página 121 é denominada *equação molecular* porque *as fórmulas dos compostos estão escritas como se todas as espécies existissem como moléculas ou unidades globais*. Uma equação molecular é útil porque identifica os reagentes (ou seja, o nitrato de chumbo (II) e o iodeto de potássio). Para realizar esta reação no laboratório, esta seria a equação que deveríamos seguir. No entanto, uma equação molecular não descreve com exatidão o que acontece na realidade em nível microscópico.

Como foi referido anteriormente, quando os compostos iônicos se dissolvem em água, eles separam-se completamente nos seus cátions e ânions. Estas equações, para serem mais realistas, devem indicar a dissociação da dissolução dos compostos iônicos nos seus íons. Por conseguinte, voltando à reação entre o iodeto de potássio e o nitrato de chumbo (II), devemos escrever

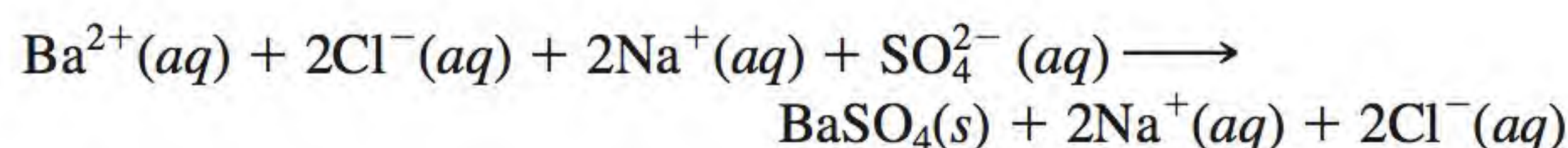
$$Pb^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2K^+(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2K^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

A equação anterior é um exemplo de uma ***equação iônica***, que *mostra as espécies dissolvidas como íons livres*. Para verificar se um precipitado poderá se formar a partir desta solução, temos primeiro que combinar o cátion e o ânion de compostos diferentes; isto é, $PbI_2$ e $KNO_3$. Consultando a Tabela 4.2, vemos que o $PbI_2$ é um composto insolúvel e o $KNO_3$ é solúvel. Portanto, o $KNO_3$ dissolvido permanece dissolvido como íons $K^+$ e $NO_3^-$ separados e que são chamados de ***íons espectadores***: *íons que não estão envolvidos na reação global*. Como os íons espectadores surgem em ambos os membros da equação, eles são anulados na equação iônica.

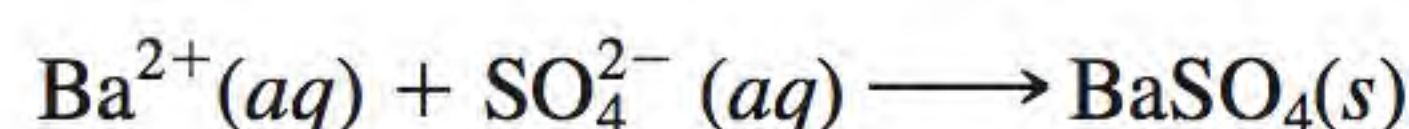
$$Pb^{2+}(aq) + \cancel{2NO_3^-(aq)} + \cancel{2K^+(aq)} + 2I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + \cancel{2K^+(aq)} + \cancel{2NO_3^-(aq)}$$

Finalmente, obtemos a ***equação iônica simplificada***, que mostra apenas as espécies que fazem parte da reação:

$$Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$$

Outro exemplo será a adição de uma solução aquosa de cloreto de bário ($BaCl_2$) a uma solução aquosa de sulfato de sódio ($Na_2SO_4$); forma-se um precipitado branco de sulfato de sódio ($BaSO_4$) (Figura 4.5). Considerando a reação como metatética, os seus produtos são $BaSO_4$ e NaCl. Podemos ver na Tabela 4.2 que apenas o $BaSO_4$ é insolúvel. A equação molecular para esta reação é

$$BaCl_2(aq) + Na_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2NaCl\,(aq)$$

A equação iônica da reação será

$$Ba^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2Na^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

Eliminando os íons espectadores ($Na^+$ e $Cl^-$) nos dois lados da equação, obtemos a equação iônica simplificada

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$$

Os seguintes passos orientam a escrita de equações iônicas e equações iônicas simplificadas.

1. Escrever uma equação molecular balanceada para a reação, usando as fórmulas corretas para os compostos iônicos do reagente e do produto. Tenha a Tabela 4.2 como referência para decidir qual dos produtos é insolúvel e que, portanto, aparecerá como um precipitado.
2. Escrever a equação iônica para a reação. O composto que não aparece como precipitado deve ser mostrado como íons livres.
3. Identificar e eliminar os íons espectadores em ambos os lados da equação para chegar à equação iônica simplificada.
4. Verifique se as cargas e o número de átomos estão balanceados na equação iônica simplificada.

Todos estes passos serão aplicados no Exemplo 4.2.

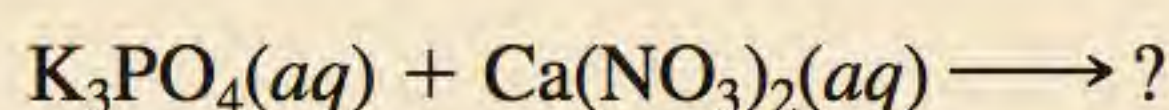
**Figura 4.5** Formação de um precipitado de $BaSO_4$.

Formação de um precipitado resultante da reação entre $K_3PO_4(aq)$ e $Ca(NO_3)_2(aq)$.

## Exemplo 4.2

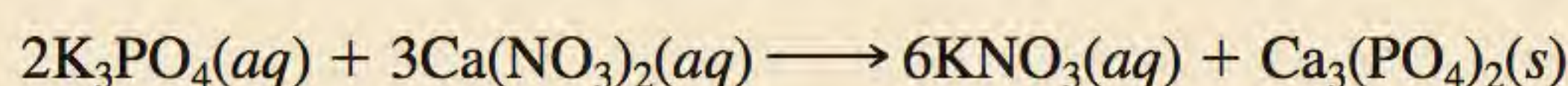
Indique quais são os produtos obtidos quando uma solução de fosfato de potássio ($K_3PO_4$) é misturada com uma solução de nitrato de cálcio [$Ca(NO_3)_2$]. Escreva a equação iônica simplificada correspondente.

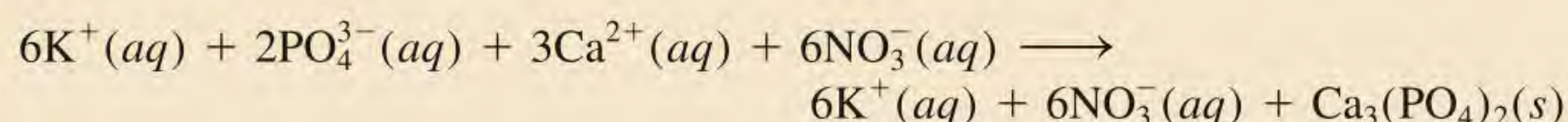
***Estratégia*** Com os dados do enunciado, vamos escrever em primeiro lugar a equação não balanceada

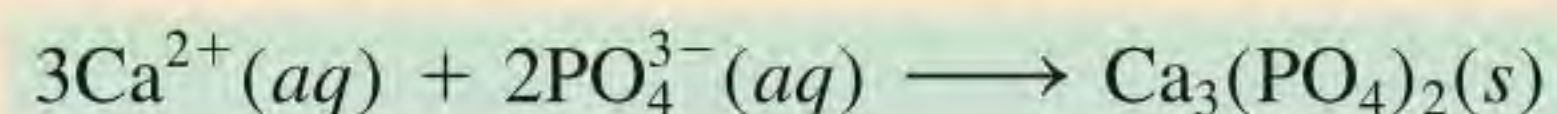
$$K_3PO_4(aq) + Ca(NO_3)_2(aq) \longrightarrow ?$$

O que acontece com um composto iônico quando ele se dissolve em água? Quais são os íons resultantes da dissociação de $K_3PO_4$ e $Ca(NO_3)_2$? O que acontece quando cátions e ânions se juntam em solução?

***Resolução*** Em solução, o $K_3PO_4$ dissocia-se nos íons $K^+$ e $PO_4^{3-}$ e o $Ca(NO_3)_2$ dissocia-se nos íons $Ca^{2+}$ e $NO_3^-$. De acordo com as regras da Tabela 4.2, os íons cálcio ($Ca^{2+}$) e fosfato ($PO_4^{3-}$) vão formar um composto insolúvel, o fosfato de cálcio [$Ca_3(PO_4)_2$], enquanto o outro produto da reação, $KNO_3$, é solúvel e fica na solução. Por isso, esta é uma reação de precipitação. Seguimos o procedimento recém-descrito.

*Passo 1:* A equação molecular balanceada é

$$2K_3PO_4(aq) + 3Ca(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 6KNO_3(aq) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

*Passo 2:* Para escrever a equação iônica simplificada, os compostos solúveis são apresentados como íons dissociados:

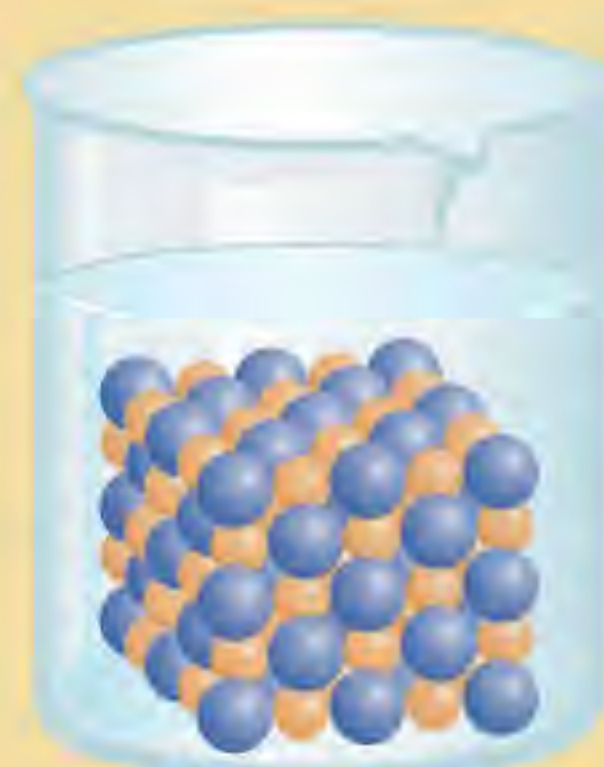
$$6K^+(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) + 3Ca^{2+}(aq) + 6NO_3^-(aq) \longrightarrow 6K^+(aq) + 6NO_3^-(aq) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

*Passo 3:* Eliminando os íons espectadores ($K^+$ e $NO_3^-$) em ambos os termos da equação, obtemos a equação iônica simplificada:

$$3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$$

*Passo 4:* Note que, como começamos balanceando a equação molecular, ao escrever a equação iônica, o número de átomos e de cargas positivas (+6) e negativas (−6) deverá ser o mesmo em ambos os lados da equação.

Problemas semelhantes: 4.21, 4.22.

***Exercício*** Indique os produtos formados quando se misturam soluções de $Al(NO_3)_3$ e NaOH. Escreva a equação iônica simplificada correspondente.

## Revisão de conceitos

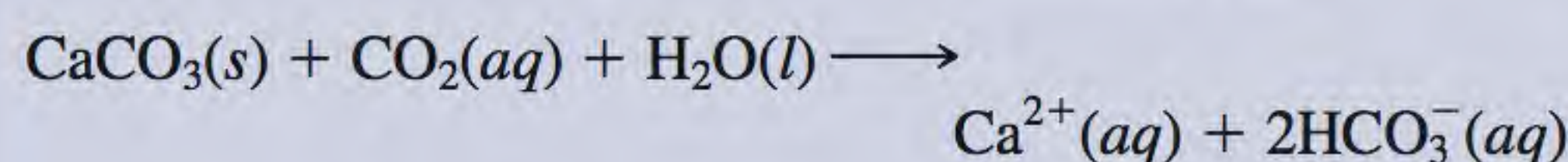
Qual dos seguintes diagramas descreve precisamente a reação entre $Ca(NO_3)_2(aq)$ e $Na_2CO_3(aq)$? Para simplificar, representamos apenas os íons de $Ca^{2+}$ (mais claros) e os de $CO_3^{2-}$ (mais escuros).

(a) (b) (c)

A experiência descrita no texto *Química em Ação* na página 126 identifica alguns problemas práticos relacionados com reações de precipitação.

QUÍMICA EM AÇÃO

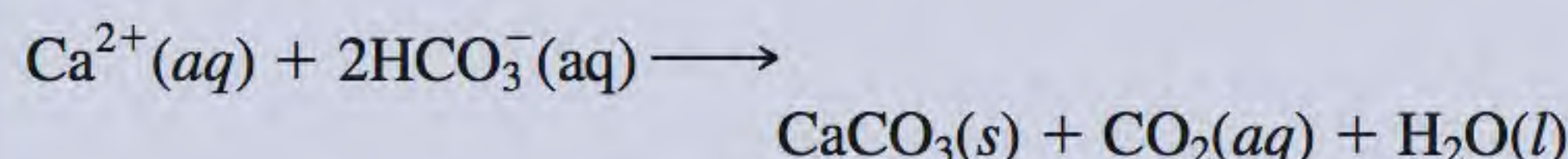
## Uma indesejável reação de precipitação

O calcário ($CaCO_3$) e a dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), que são muito abundantes na superfície terrestre, estão frequentemente presentes na água que utilizamos. De acordo com a Tabela 4.2, o carbonato de cálcio é insolúvel em água. No entanto, na presença de dióxido de carbono dissolvido (proveniente da atmosfera), o carbonato de cálcio é convertido em uma substância solúvel, o bicarbonato de cálcio [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

onde $HCO_3^-$ é o íon bicarbonato.

A água que contém os íons $Ca^{2+}$ e/ou $Mg^{2+}$ é denominada *água dura* e a água livre destes íons designa-se por *água macia*. A água dura não serve para usos domésticos nem industriais.

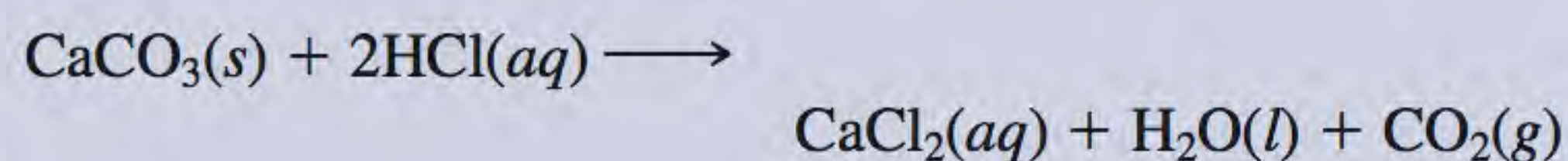
Quando a água contendo os íons $Ca^{2+}$ e $HCO_3^-$ é aquecida ou fervida, a reação de dissolução é invertida para originar o precipitado $CaCO_3$

$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l)$$

e o dióxido de carbono é liberado da solução:

$$CO_2(aq) \longrightarrow CO_2(g)$$

O carbonato de cálcio sólido formado desta maneira é o componente principal das incrustações que se acumulam em aquecedores de água, canos e chaleiras. A camada espessa formada reduz a transferência de calor, diminuindo a eficiência e durabilidade de aquecedores de água, canos e acessórios. Na canalização doméstica, ela pode restringir ou bloquear completamente o fluxo de água. Uma forma simples usada pelos encanadores para remover o depósito destes canos consiste em introduzir uma pequena quantidade de ácido clorídrico que reage com (dissolve) o $CaCO_3$:

Incrustação que enche quase completamente este cano de água quente. O depósito é constituído principalmente por $CaCO_3$ e algum $MgCO_3$.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Deste modo, o $CaCO_3$ é convertido no composto solúvel $CaCl_2$.

## 4.3 Reações ácido-base

Para a maioria das pessoas, ácidos e bases são tão familiares quanto a aspirina e o leite de magnésia, embora muitos não saibam como designar essas substâncias quimicamente – ácido acetilsalicílico (aspirina) e hidróxido de magnésio (leite de magnésia). Além de serem a base de muitos produtos medicinais e caseiros, os ácidos e as bases são também de grande importância em processos industriais e na manutenção dos sistemas biológicos. Antes de discutirmos as reações ácido-base, é de extrema importância conhecer um pouco mais sobre os próprios ácidos e bases.

### Propriedades gerais de ácidos e bases

Na Seção 2.7 definimos ácidos como substâncias que se ionizam em água para originar íons $H^+$ e bases como substâncias que se ionizam em água para originar íons $OH^-$. Estas definições foram formuladas no final do século XIX pelo quími-

co sueco Svante Arrhenius[1] para classificar substâncias cujas propriedades em solução aquosa eram bem conhecidas.

### Ácidos

- Os ácidos têm um sabor azedo. O vinagre, por exemplo, deve o seu sabor ao ácido acético, e o limão, bem como outras frutas cítricas, contêm ácido cítrico.
- Os ácidos causam mudanças de cor nos corantes vegetais, por exemplo, provocam alteração na cor do tornassol de azul para vermelho.
- Os ácidos reagem com certos metais, como zinco, magnésio e ferro, para produzir hidrogênio gasoso. Uma reação típica dá-se entre o ácido clorídrico e o magnésio:

$$2HCl(aq) + Mg(s) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

- Os ácidos reagem com carbonatos e bicarbonatos, como $Na_2CO_3$, $CaCO_3$ e $NaHCO_3$, para produzir dióxido de carbono gasoso (Figura 4.6). Por exemplo,

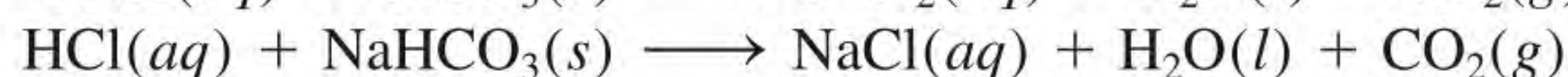
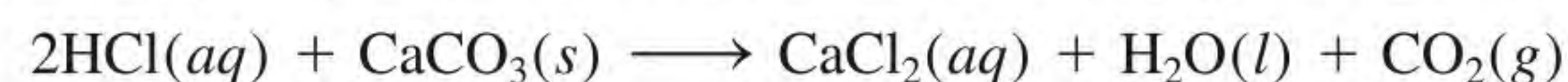
$$2HCl(aq) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$HCl(aq) + NaHCO_3(s) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

- As soluções aquosas de ácidos conduzem eletricidade.

**Figura 4.6** Um pedaço de giz, que é principalmente constituído por $CaCO_3$, reagindo com ácido clorídrico.

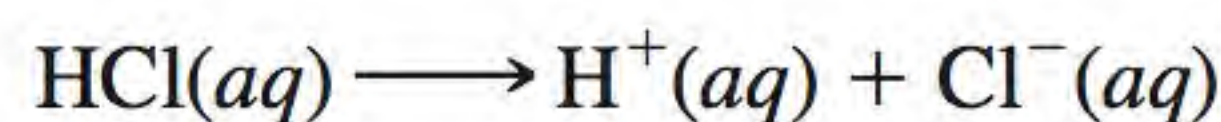
### Bases

- As bases têm sabor amargo.
- As bases são escorregadias ao tato, por exemplo, os sabões, que contêm bases, apresentam esta característica.
- As bases causam mudanças de cor nos corantes vegetais, por exemplo, provocam alterações na cor do tornassol de vermelho para azul.
- As soluções aquosas de bases conduzem eletricidade.

## Ácidos e bases de Brønsted

As definições de ácidos e bases segundo Arrhenius são limitadas, pois aplicam-se apenas a soluções aquosas. Definições mais gerais foram propostas pelo químico dinamarquês Johannes Brønsted[2] em 1932; um ***ácido de Brønsted*** é um *doador de prótons* e uma ***base de Brønsted*** é um *receptor de prótons*. Note que as definições de Brønsted não exigem que ácidos e bases se encontrem em soluções aquosas.

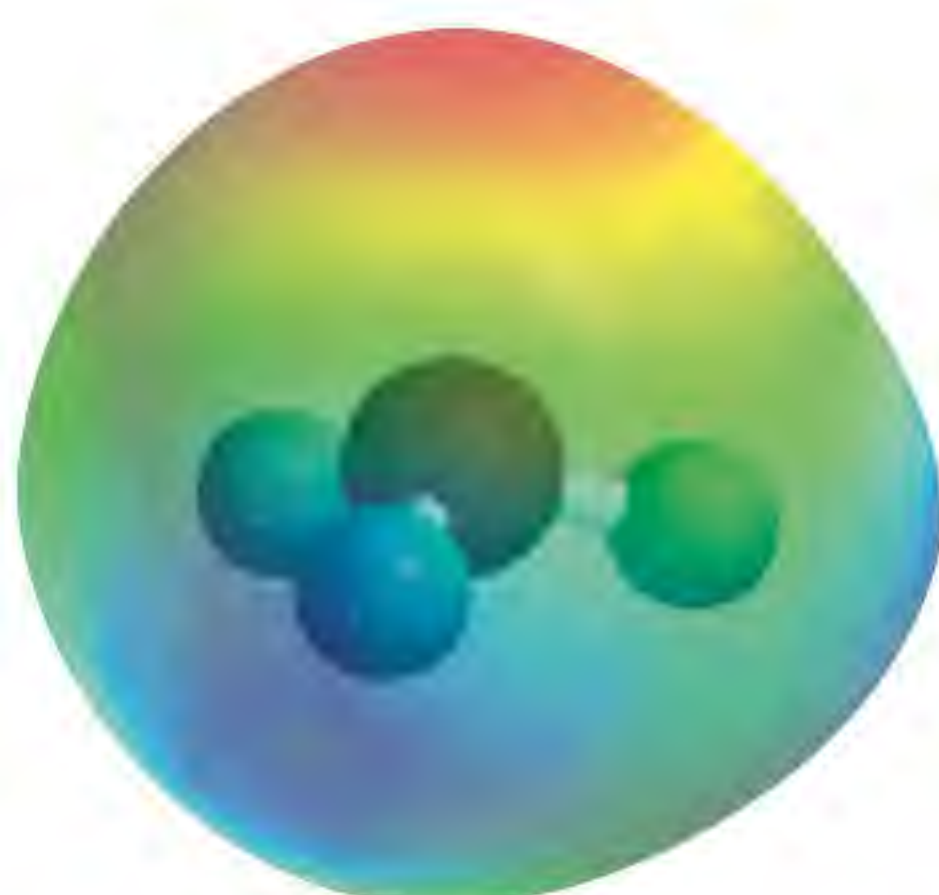
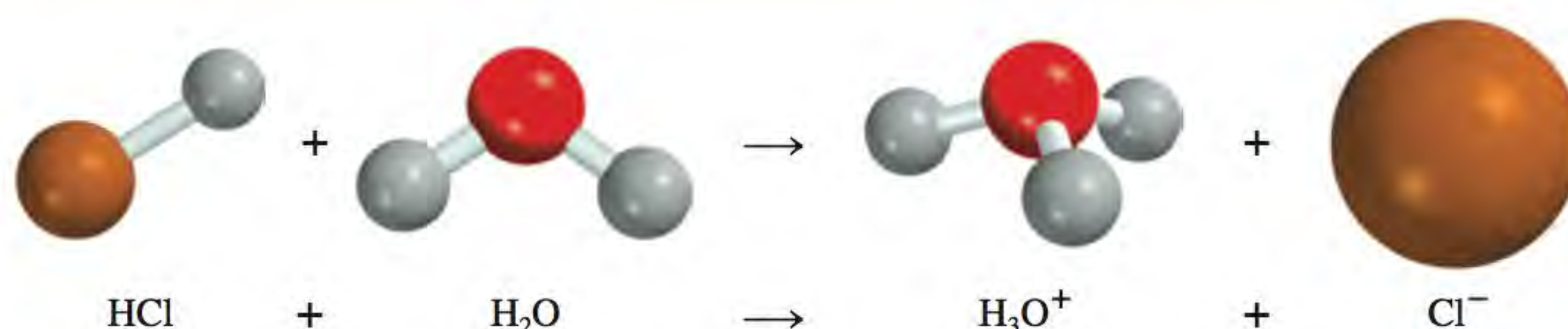
O ácido clorídrico é um ácido de Brønsted, visto que doa um próton em água:

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Note também que $H^+$ é um átomo de hidrogênio que perdeu o seu elétron, ou seja, é um simples próton. O tamanho de um próton é cerca de $10^{-15}$ m, comparado com o diâmetro médio de um átomo ou íon que é cerca de $10^{-10}$ m. Uma partícula tão pequena carregada não pode existir em solução aquosa como enti-

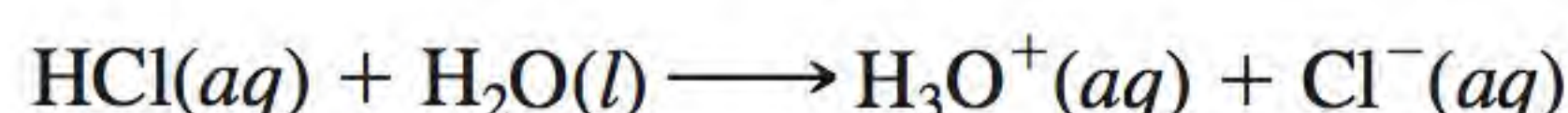
[1] Svante August Arrhenius (1859-1927). Químico sueco. Contribuiu muito para o estudo da cinética química e das soluções eletrolíticas. Especulou ainda que a vida na Terra teria sido originária de outros planetas, uma teoria agora conhecida como *panspermia*. Arrhenius recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1903.

[2] Johannes Nicolaus Brønsted (1878-1947). Químico dinamarquês. Além da sua teoria dos ácidos e bases, Brønsted trabalhou em termodinâmica e na separação de isótopos de mercúrio. Em alguns textos, os ácidos e bases de Brønsted são chamados de ácidos e bases de Brønsted-Lowry. Thomas Martin Lowry (1874-1936). Químico inglês, Brønsted e Lowry desenvolveram essencialmente a mesma teoria dos ácidos e bases de forma independente em 1923.

**Figura 4.7** Ionização do HCl em água para formação do íon hidrônio e do íon cloreto.

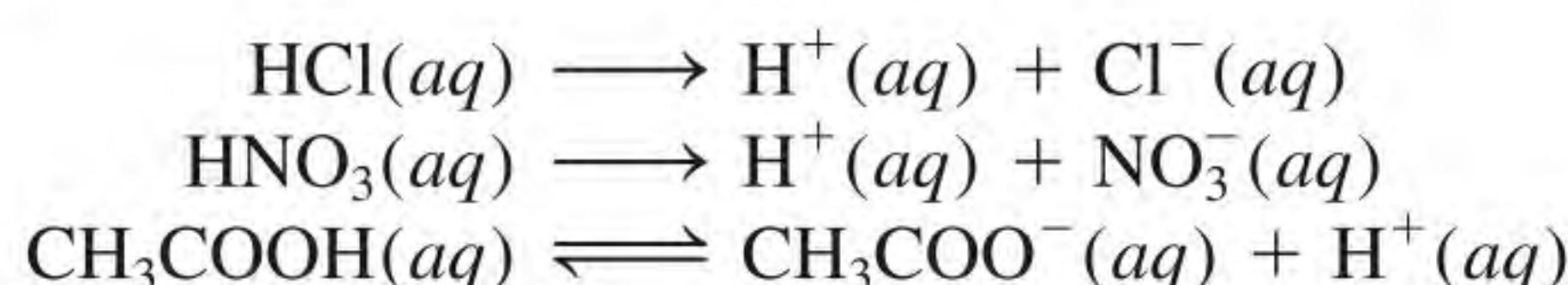
$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Mapa de potencial eletrostático do íon $H_3O^+$. No espectro representativo das cores do arco-íris, a região mais rica em elétrons está representada em vermelho, e a região mais pobre em elétrons, em azul.

dade individual devido à forte atração exercida sobre ela pelo polo negativo (o átomo de O) de uma molécula de água. Consequentemente, o próton existe em uma forma hidratada, conforme representado na Figura 4.7. Assim, a ionização do ácido clorídrico deverá ser escrita do seguinte modo:

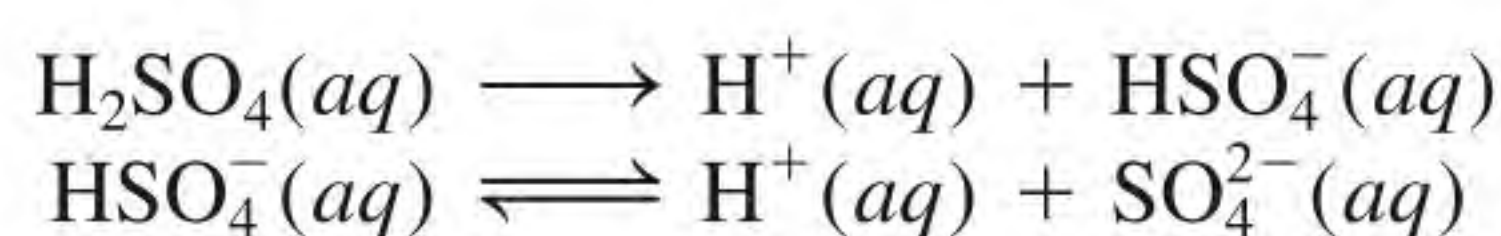
$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

O *próton hidratado,* $H_3O^+$, é designado como ***íon hidrônio.*** Esta equação representa a reação em que um ácido de Brønsted (HCl) cede um próton a uma base de Brønsted ($H_2O$).

Experimentos demonstram que o íon hidrônio é mais hidratado posteriormente, de modo que se deduz que o próton deverá ter várias moléculas de água associadas. Como as características ácidas do próton não são afetadas pelo seu grau de hidratação, neste texto vamos usar $H^+(aq)$ para representar o próton hidratado. Esta notação é usada por conveniência, pois $H_3O^+$ está mais perto da realidade. Note que ambas as notações representam a mesma espécie em solução aquosa.

Entre os ácidos comumente usados no laboratório estão o ácido clorídrico (HCl), o ácido nítrico ($HNO_3$), o ácido acético ($CH_3COOH$), o ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) e o ácido fosfórico ($H_3PO_4$). Os primeiros três ácidos são ***ácidos monopróticos***, ou *seja, cada unidade do ácido origina um íon hidrogênio após a sua ionização*:

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$HNO_3(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$$
$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

Como mencionado anteriormente, dado que a ionização do ácido acético é incompleta (repare na utilização das setas duplas), ele é um eletrólito fraco e, por isso, é chamado de ácido fraco (ver Tabela 4.1). Por outro lado, tanto o HCl quanto o $HNO_3$ são ácidos fortes porque são eletrólitos fortes, logo, estão completamente ionizados em solução (repare no uso de uma única seta).

O ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) é um ***ácido diprótico*** porque *cada unidade do ácido origina dois íons* $H^+$, em duas etapas:

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$
$$HSO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

O $H_2SO_4$ é um eletrólito forte ou ácido forte (a primeira etapa da ionização é completa), mas o $HSO_4^-$ é um ácido fraco ou eletrólito fraco e necessitamos de uma dupla seta para representar a sua ionização incompleta.

***Ácidos tripróticos,*** ácidos que *originam três íons* $H^+$, existem em pequena quantidade. O ácido triprótico mais conhecido é o ácido fosfórico, cujas etapas de ionização são:

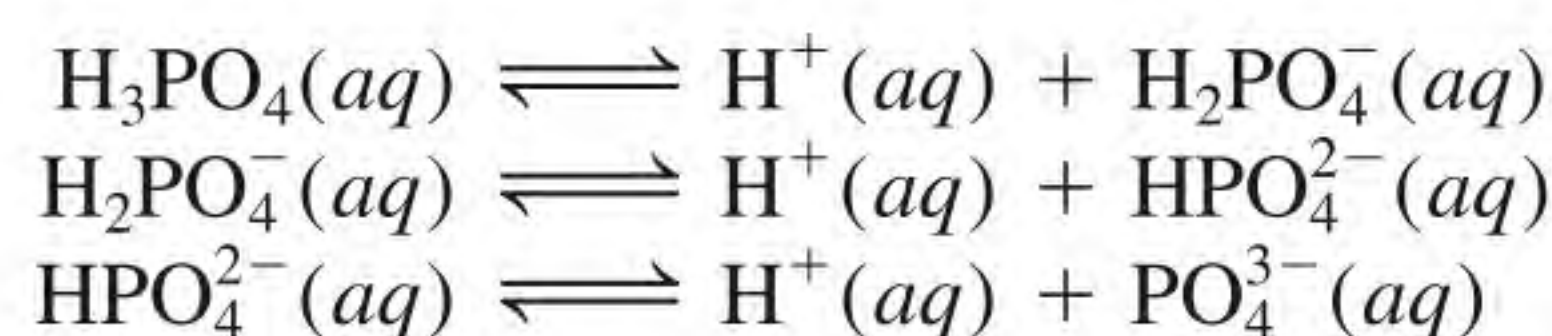
$$H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$
$$H_2PO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$
$$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

As três espécies ($H_3PO_4$, $H_2PO_4^-$ e $HPO_4^{2-}$) são ácidos fracos e usamos setas duplas para representar cada etapa de ionização. Os ânions, como $H_2PO_4^-$ e $HPO_4^{2-}$,

**Tabela 4.3** Alguns ácidos fortes e fracos comuns

| **Ácidos fortes** | |
|---|---|
| Ácido clorídrico | HCl |
| Ácido bromídrico | HBr |
| Ácido iodídrico | HI |
| Ácido nítrico | $HNO_3$ |
| Ácido sulfúrico | $H_2SO_4$ |
| Ácido perclórico | $HClO_4$ |
| **Ácidos fracos** | |
| Ácido fluorídrico | HF |
| Ácido nitroso | $HNO_2$ |
| Ácido fosfórico | $H_3PO_4$ |
| Ácido acético | $CH_3COOH$ |

$NH_3$ + $H_2O$ ⇌ $NH_4^+$ + $OH^-$

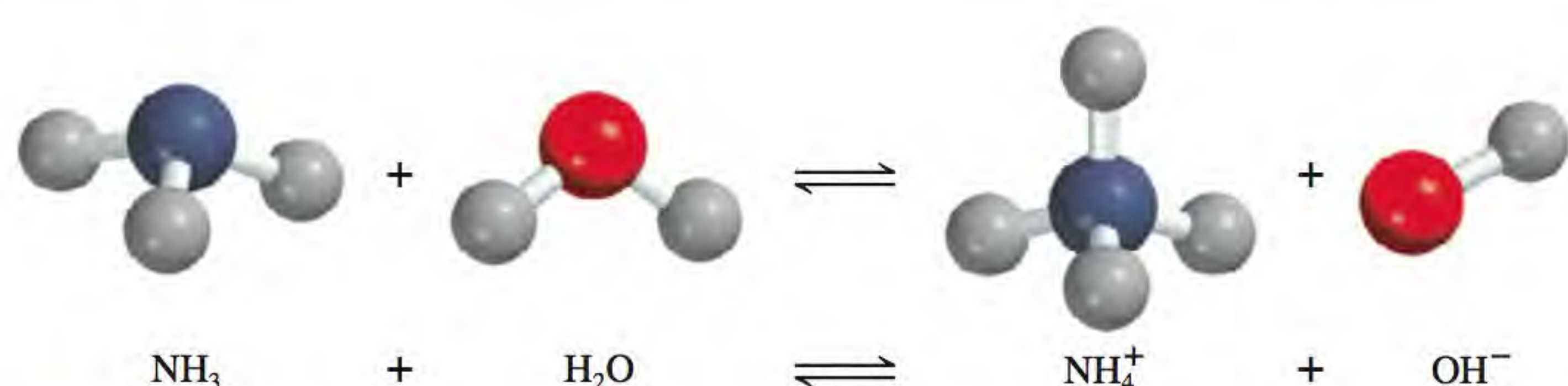
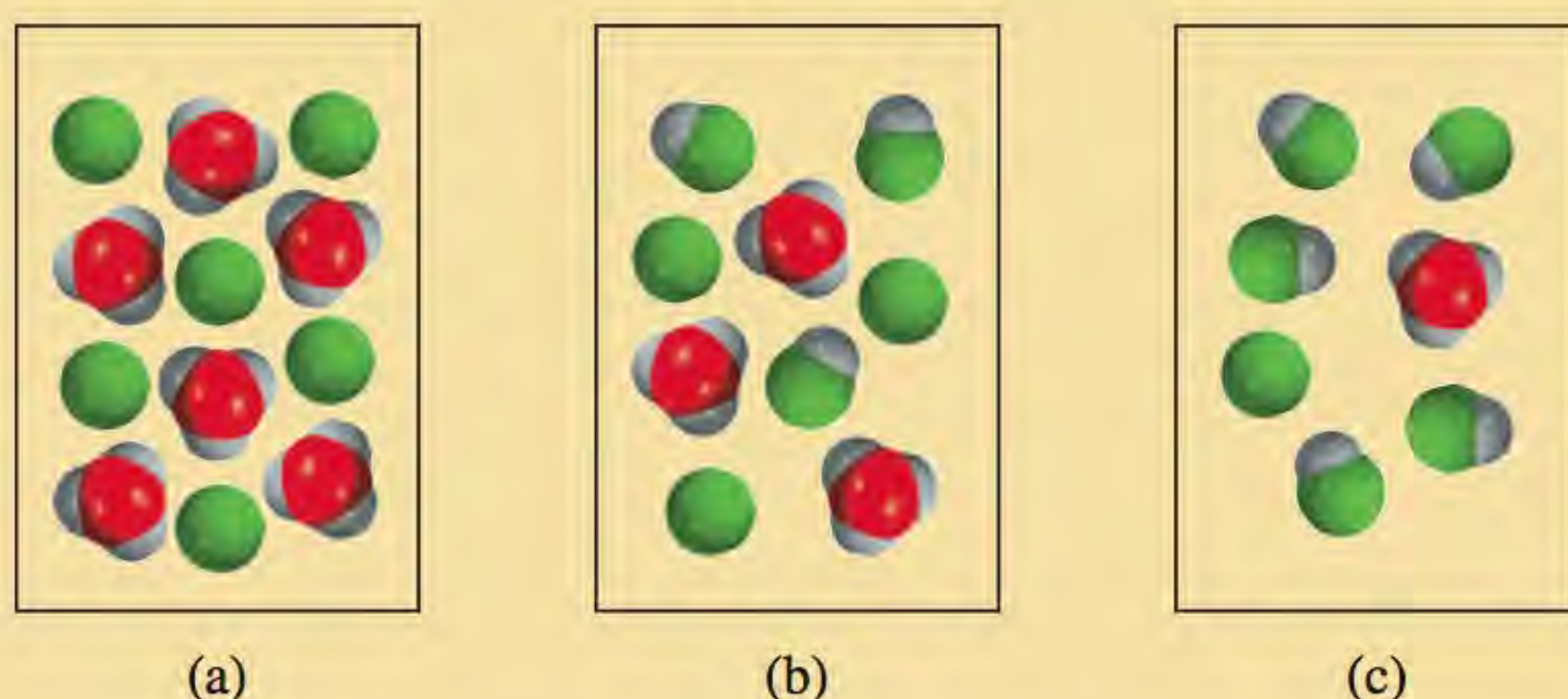



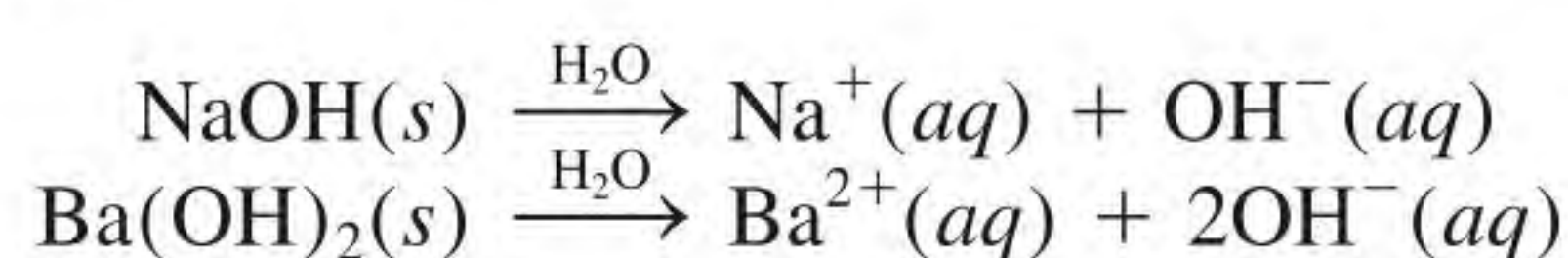
**Figura 4.8** Ionização da amônia em água para formar o íon amônio e o íon hidróxido.

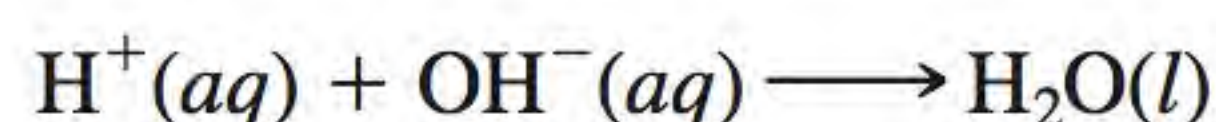
são obtidos em soluções aquosas de fosfatos como $NaH_2PO_4$ e $Na_2HPO_4$. A Tabela 4.3 apresenta alguns ácidos fortes e fracos comuns.

### *Revisão de conceitos*

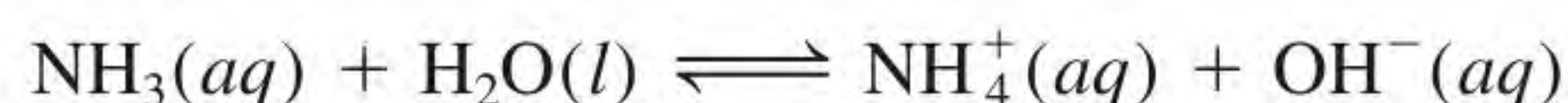
Qual dos seguintes diagramas representa melhor um ácido fraco? Qual representa um ácido muito fraco? Qual representa um ácido forte? O próton existe na água como o íon hidrônio. Todos os ácidos são monopróticos. (Para simplificar, as moléculas da água não foram representadas.)

(a) (b) (c)

A Tabela 4.1 mostra que o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de bário [$Ba(OH)_2$] são eletrólitos fortes. Isso significa que eles se ionizam completamente em solução:

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

O íon $OH^-$ pode aceitar um próton:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Portanto, $OH^-$ é uma base de Brønsted.

A amônia ($NH_3$) também é classificada como uma base de Brønsted porque ela pode aceitar um íon $H^+$ (Figura 4.8):

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

A amônia é um eletrólito fraco (e, portanto, uma base fraca) porque apenas uma pequena fração das moléculas de $NH_3$ dissolvidas reage com a água para formar os íons $NH_4^+$ e $OH^-$.

A base forte mais comum usada em laboratório é o hidróxido de sódio. Ela é barata e solúvel. (De fato, todos os hidróxidos de metais alcalinos são solúveis.) A base fraca mais comum é a solução aquosa de amônia que, por vezes, é incorretamente designada como hidróxido de amônio; não há evidências de que o $NH_4OH$ exista na realidade, a não ser como os íons $NH_4^+$ e $OH^-$ em solução. Todos os elementos do Grupo 2 formam hidróxidos do tipo $M(OH)_2$,

Repare que este recipiente com amônia aquosa não está etiquetado corretamente.

onde M representa um metal alcalino-terroso. De todos estes hidróxidos, apenas o $Ba(OH)_2$ é solúvel. Os hidróxidos de magnésio e cálcio são usados em medicina e na indústria. Hidróxidos de outros metais, como $Al(OH)_3$ e $Zn(OH)_2$, são insolúveis e não são utilizados como bases.

O Exemplo 4.3 classifica as substâncias em ácidos ou bases de Brønsted.

## Exemplo 4.3

Classifique cada uma das espécies em solução aquosa como ácido ou base de Brønsted: (a) HBr, (b) $NO_2^-$ (c) $HCO_3^-$.

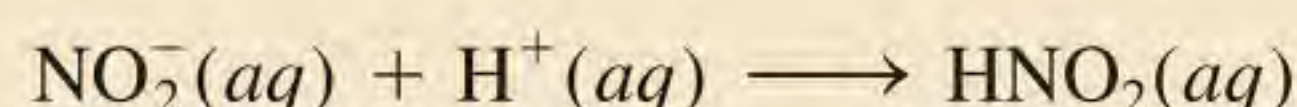
***Estratégia*** Quais são as características de um ácido de Brønsted? A substância tem pelo menos um átomo de H? Com exceção da amônia, as bases de Brønsted mais conhecidas até o momento são ânions.

***Resolução*** (a) Sabemos que o HCl é um ácido. Br e Cl são ambos halogênios (Grupo 17), logo, é de se esperar que o HBr, como o HCl, se ionize em água do seguinte modo:

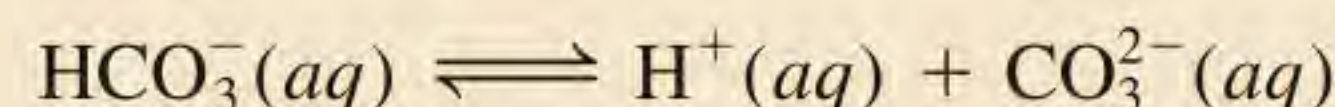
$$HBr(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Br_2(aq)$$

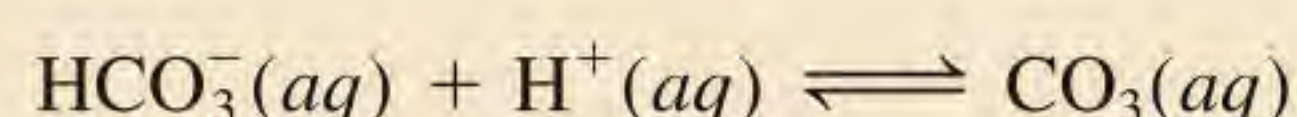
Assim, HBr é um ácido de Brønsted.

(b) Em solução, o íon nitrito pode aceitar um próton da água para formar o ácido nitroso:

$$NO_2^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HNO_2(aq)$$

Esta propriedade torna o $NO_2^-$ uma base de Brønsted.

(c) O íon bicarbonato é um ácido de Brønsted porque se ioniza em solução do seguinte modo:

$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

E é também uma base de Brønsted porque pode aceitar um próton para formar ácido carbônico:

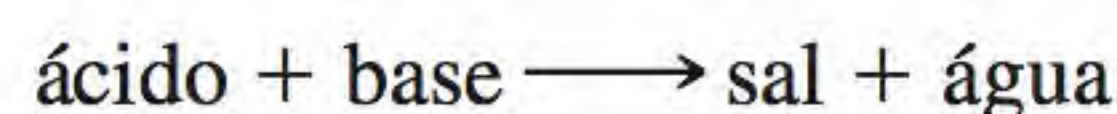
$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons CO_3(aq)$$

***Comentário*** Diz-se que a espécie $HCO_3^-$ é *anfótero*, pois possui propriedades de ácido e base. As setas duplas indicam a reversibilidade da reação.

Problemas semelhantes: 4.31, 4.32.

***Exercício*** Classifique cada uma das seguintes espécies em ácido ou base de Brønsted: (a) $SO_4^{2-}$, (b) HI.

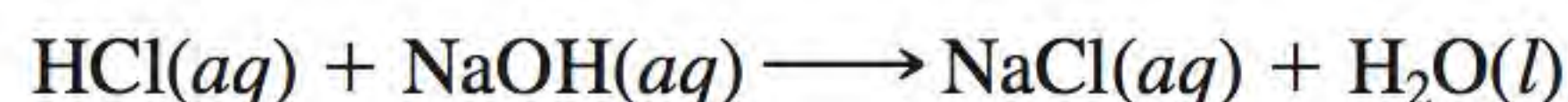
## Neutralização ácido-base

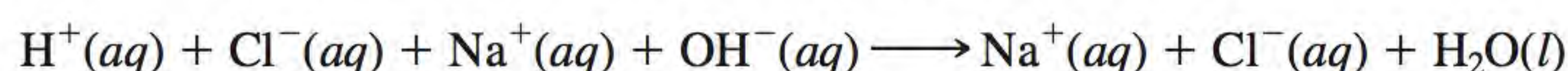
Animação
Reações de neutralização

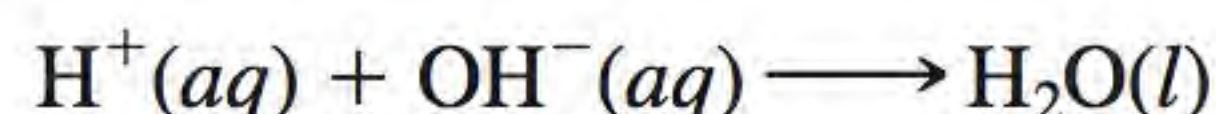
Uma ***reação de neutralização*** é uma *reação que ocorre entre um ácido e uma base*. De modo geral, as reações ácido-base em meio aquoso produzem um ***sal*** e água. O ***sal*** *é um composto iônico constituído por um cátion diferente de $H^+$ e um ânion diferente de $OH^-$ ou $O^{2-}$:*

$$\text{ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{água}$$

A substância que conhecemos por sal de cozinha, NaCl, é um produto da reação ácido-base

As reações ácido-base geralmente são completas.

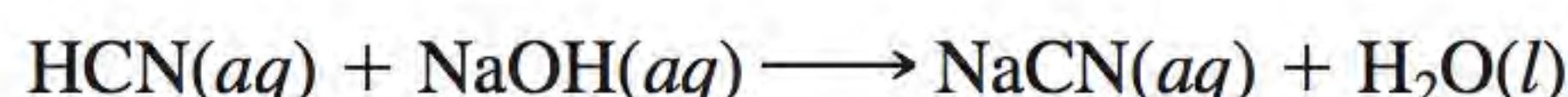
$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

No entanto, como tanto o ácido quanto a base são eletrólitos fortes, eles estão completamente ionizados em solução. A equação iônica é

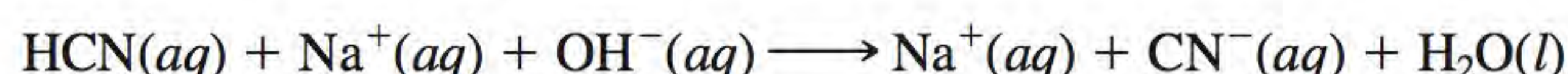
$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Portanto, a reação pode ser representada pela equação iônica simplificada

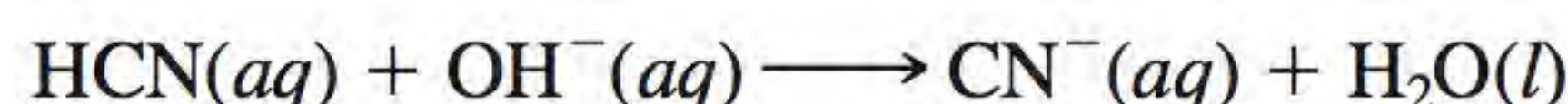
$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Os íons $Na^+$ e $Cl^-$ são ambos íons espectadores.

Se começássemos a reação anterior com quantidades equimolares de ácido e base, no final da reação teríamos apenas um sal, não restando qualquer ácido ou base. Esta é uma característica das reações de neutralização ácido-base.

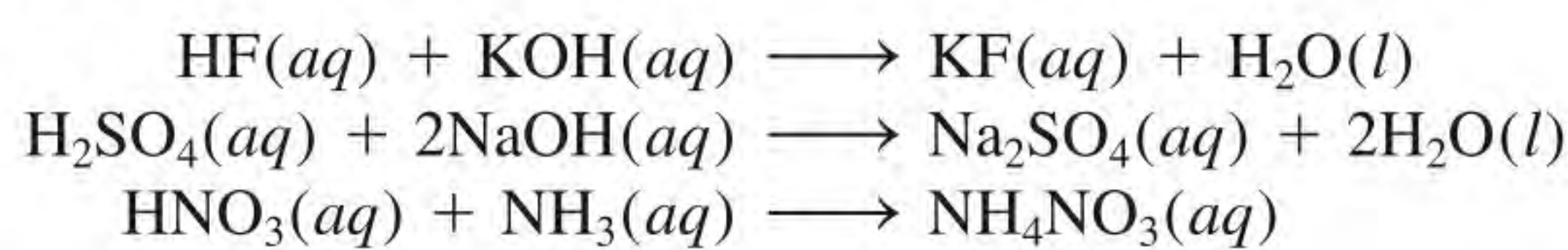
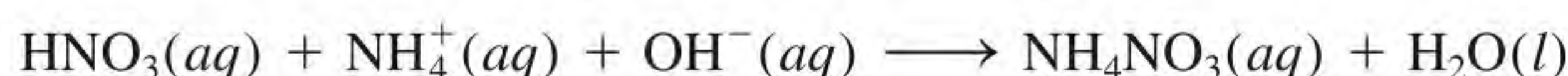
Uma reação entre um ácido fraco, como o ácido hidrociânico (HCN), e uma base forte é:

$$HCN(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCN(aq) + H_2O(l)$$

Como o HCN é um ácido fraco, ele não se ioniza apreciavelmente na solução. Portanto, a equação iônica é escrita assim:

$$HCN(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + CN^-(aq) + H_2O(l)$$

e a equação iônica simplificada é

$$HCN(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CN^-(aq) + H_2O(l)$$

Repare que apenas o $Na^+$ é um íon espectador; $OH^-$ e $CN^-$ não o são.

As equações equimolares seguintes representam outros exemplos de reações de neutralização ácido-base:

$$HF(aq) + KOH(aq) \longrightarrow KF(aq) + H_2O(l)$$
$$H_2SO_4(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$
$$HNO_3(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq)$$

A última equação parece diferente, pois não mostra a água como produto de reação. Contudo, se tivéssemos representado $NH_3(aq)$ por $NH_4^+(aq)$ e $OH^-(aq)$, como discutido anteriormente, a equação seria

$$HNO_3(aq) + NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq) + H_2O(l)$$

## Exemplo 4.4

Escreva as equações molecular, iônica e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações ácido-base:

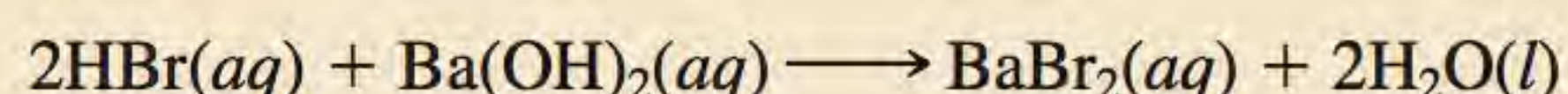
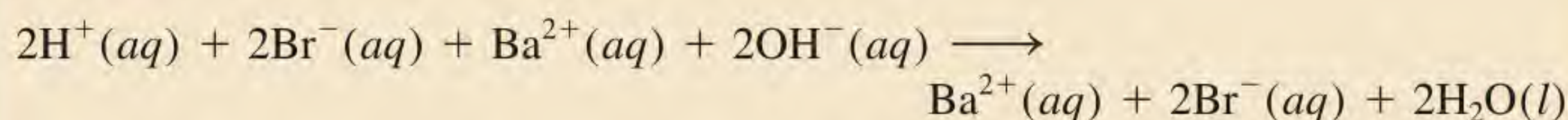
(a) ácido bromídrico($aq$) + hidróxido de bário($aq$) $\longrightarrow$
(b) ácido sulfúrico($aq$) + hidróxido de potássio($aq$) $\longrightarrow$

***Estratégia*** O primeiro passo é a classificação dos ácidos e das bases como fortes ou fracos. Vemos que HBr é um ácido forte e $H_2SO_4$ é um ácido forte para a primeira etapa de ionização e um ácido fraco para a segunda etapa. Tanto o $Ba(OH)_2$ como o KOH são bases fortes.

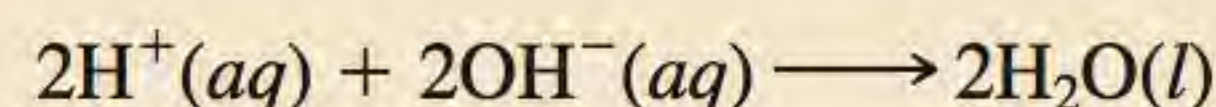
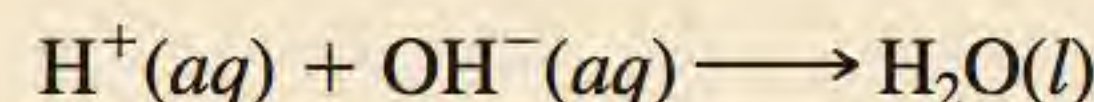
***Resolução*** (a) Equação molecular:

$$2HBr(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaBr_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Equação iônica:

$$2H^+(aq) + 2Br^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) + 2H_2O(l)$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Equação iônica simplificada:

$$2H^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

ou

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Tanto $Ba^{2+}$ como $Br^-$ são íons espectadores.

(b) Equação molecular:

$$H_2SO_4(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

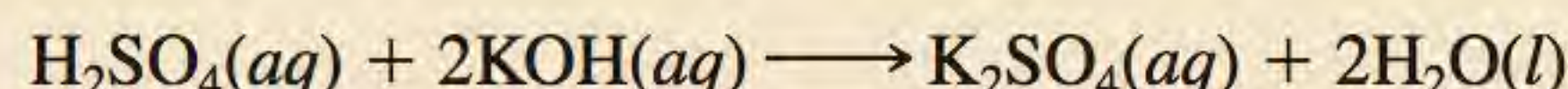
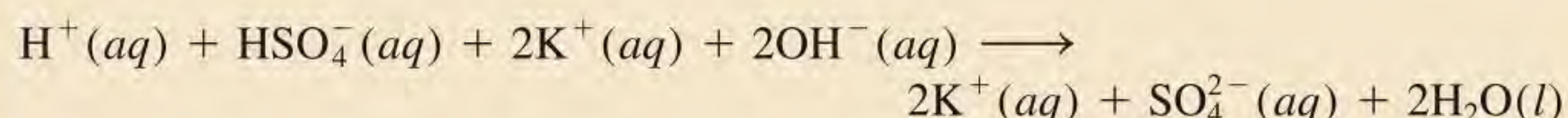
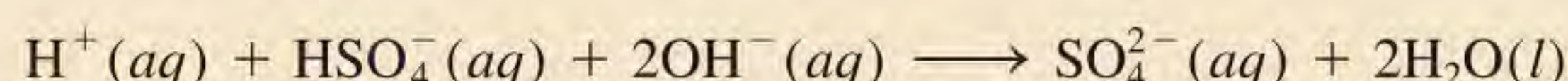
Equação iônica:

$$H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2K^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$$

Equação iônica simplificada:

$$H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$$

Note que, como o $HSO_4^-$ é um ácido fraco e não se ioniza apreciavelmente em água, o único íon espectador é o $K^+$.

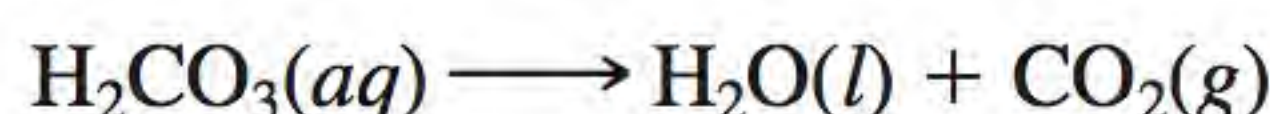
Problema semelhante: 4.33(b)

***Exercício*** Escreva as equações molecular, iônica e iônica simplificada da reação entre soluções aquosas de ácido fosfórico e de hidróxido de sódio.

### Reações ácido-base geradoras de gases

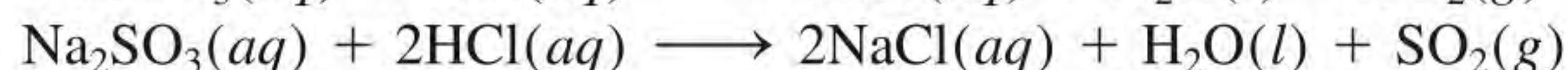
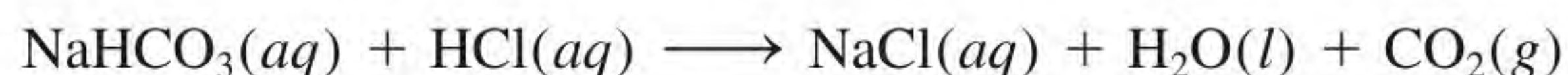
Determinados sais, como os carbonatos (que contêm o íon $CO_3^{2-}$), os bicarbonatos (que contêm o íon $HCO_3^-$), os sulfitos (que contêm o íon $SO_3^{2-}$) e os sulfetos (que contêm o íon $S^{2-}$) reagem com os ácidos para formar produtos gasosos. Por exemplo, a equação molecular da reação entre o carbonato de sódio ($Na_2CO_3$) e HCl(*aq*) é (ver Figura 4.6)

$$Na_2CO_3(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2CO_3(aq)$$

O ácido carbônico é instável e se estiver presente na solução em concentrações suficientes, ele decompõe-se da seguinte maneira:

$$H_2CO_3(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$$

Reações semelhantes que envolvem os outros sais mencionados são:

$$NaHCO_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$Na_2SO_3(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2O(l) + SO_2(g)$$
$$K_2S(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2KCl(aq) + H_2S(g)$$

## 4.4 Reações de oxidação-redução

Animação
Reações de oxidação-redução

Enquanto as reações ácido-base podem ser caracterizadas como processos de transferência de prótons, as reações denominadas ***reações de oxidação-redução***, ou ***redox***, são consideradas *reações de transferência de elétrons*. As reações de oxidação-redução (também conhecidas como **oxirredução**) são muito comuns

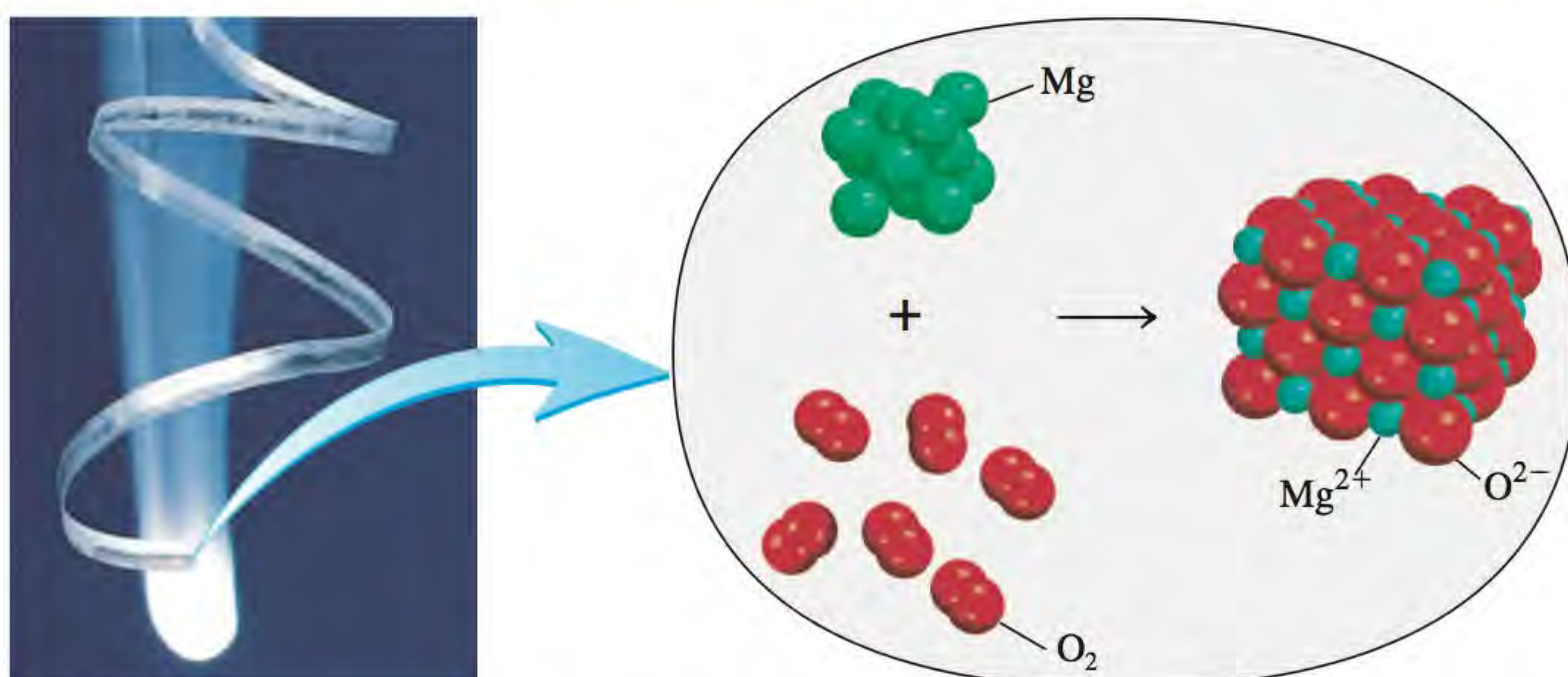



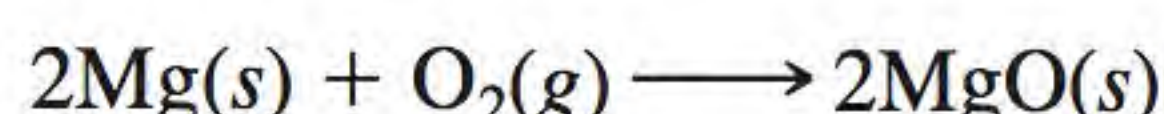
Figura 4.9 O magnésio entra em combustão com o oxigênio e forma óxido de magnésio.

no mundo que nos rodeia. É o caso da queima de combustíveis fósseis, bem como da ação dos alvejantes domésticos.

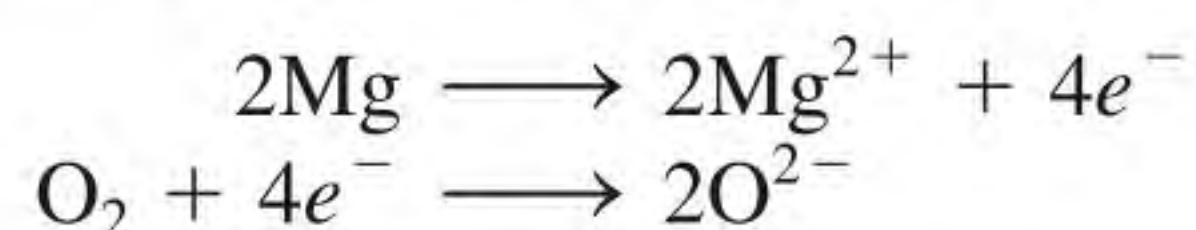
Grande parte dos processos redox ocorre em água, mas nem todas as reações redox acontecem em solução aquosa. Começamos a nossa discussão com uma reação na qual dois elementos se combinam para formar um composto. Consideremos a formação do óxido de magnésio (MgO) a partir de magnésio e oxigênio (Figura 4.9):

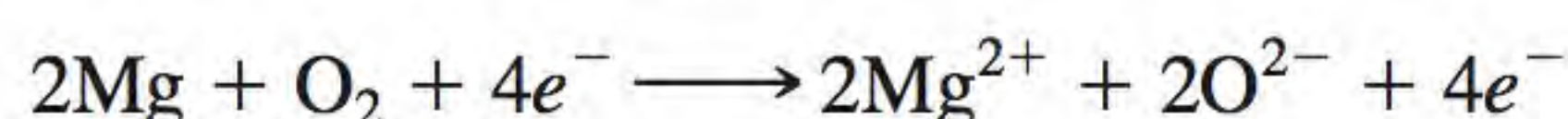
Animação
Reação do magnésio com o oxigênio

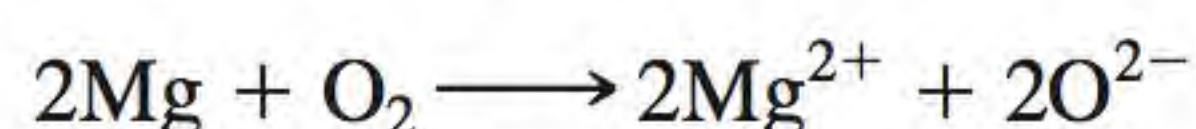
$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$

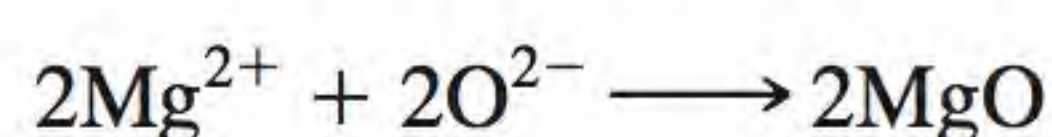
Animação
Formação de $Ag_2S$ por oxidação-redução

O óxido de magnésio (MgO) é um composto iônico formado pelos íons $Mg^{2+}$ e $O^{2-}$. Nesta reação, dois átomos de Mg dão ou transferem quatro elétrons a dois átomos de O (em $O_2$). Para simplificar, podemos pensar neste processo em duas etapas, uma envolvendo a perda de quatro elétrons pelos dois átomos de Mg, e a outra envolvendo o ganho de quatro elétrons por uma molécula de $O_2$:

$$2Mg \longrightarrow 2Mg^{2+} + 4e^-$$
$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

Repare que em uma semirreação de oxidação, os elétrons são o produto; em uma semirreação de redução, os elétrons são o reagente.

Cada uma destas etapas é denominada de ***semirreação*** e mostra *os elétrons envolvidos em uma reação redox*. A soma das semirreações dá a reação global:

$$2Mg + O_2 + 4e^- \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-} + 4e^-$$

ou, se eliminarmos os elétrons que aparecem em ambos os lados da equação,

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-}$$

Finalmente, os íons $Mg^{2+}$ e $O^{2-}$ combinam-se para formar MgO:

$$2Mg^{2+} + 2O^{2-} \longrightarrow 2MgO$$

*A semirreação que envolve perda de elétrons* é chamada de ***reação de oxidação.*** O termo "oxidação" foi originalmente utilizado pelos químicos para representar combinações de elementos com o oxigênio. No entanto, hoje o termo é mais abrangente, incluindo reações que não envolvem o oxigênio. *A semirreação que envolve ganho de elétrons* é chamada de ***reação de redução***. Na formação do óxido de magnésio, o magnésio é oxidado. Diz-se que ele atua como ***agente redutor*** pois *cede elétrons* ao oxigênio, causando assim a sua redução. O oxigênio é reduzido, atuando como ***agente oxidante*** porque *aceita elétrons* do magnésio, causando assim a sua oxidação. Note que a extensão de oxidação

**Agentes oxidantes são sempre reduzidos, e agentes redutores são sempre oxidados. Isso pode ser um pouco confuso, mas é uma simples consequência das definições dos dois processos.**

em uma reação redox deve ser igual à extensão de redução, isto é, o número de elétrons perdidos por um agente redutor deve ser igual ao número de elétrons ganhos por um agente oxidante.

A transferência de elétrons é mais evidente em algumas reações redox do que em outras. Quando se adiciona zinco metálico a uma solução de sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$), o zinco reduz o $Cu^{2+}$ ao ceder-lhe dois elétrons:

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$$

Durante este processo, a solução perde a cor azul que é característica da presença dos íons $Cu^{2+}$ hidratados (Figura 4.10):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

As semirreações de oxidação e redução são

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

A barra de zinco está em uma solução aquosa de $CuSO_4$

Os íons $Cu^{2+}$ são convertidos em átomos de Cu. Os átomos de Zn entram na solução como íons $Zn^{2+}$.

(a)

Quando um pedaço de fio de cobre é colocado em uma solução aquosa de $AgNO_3$ os átomos de Cu entram na solução como íons $Cu^{2+}$, e os íons $Ag^+$ são convertidos em Ag sólido.

(b)

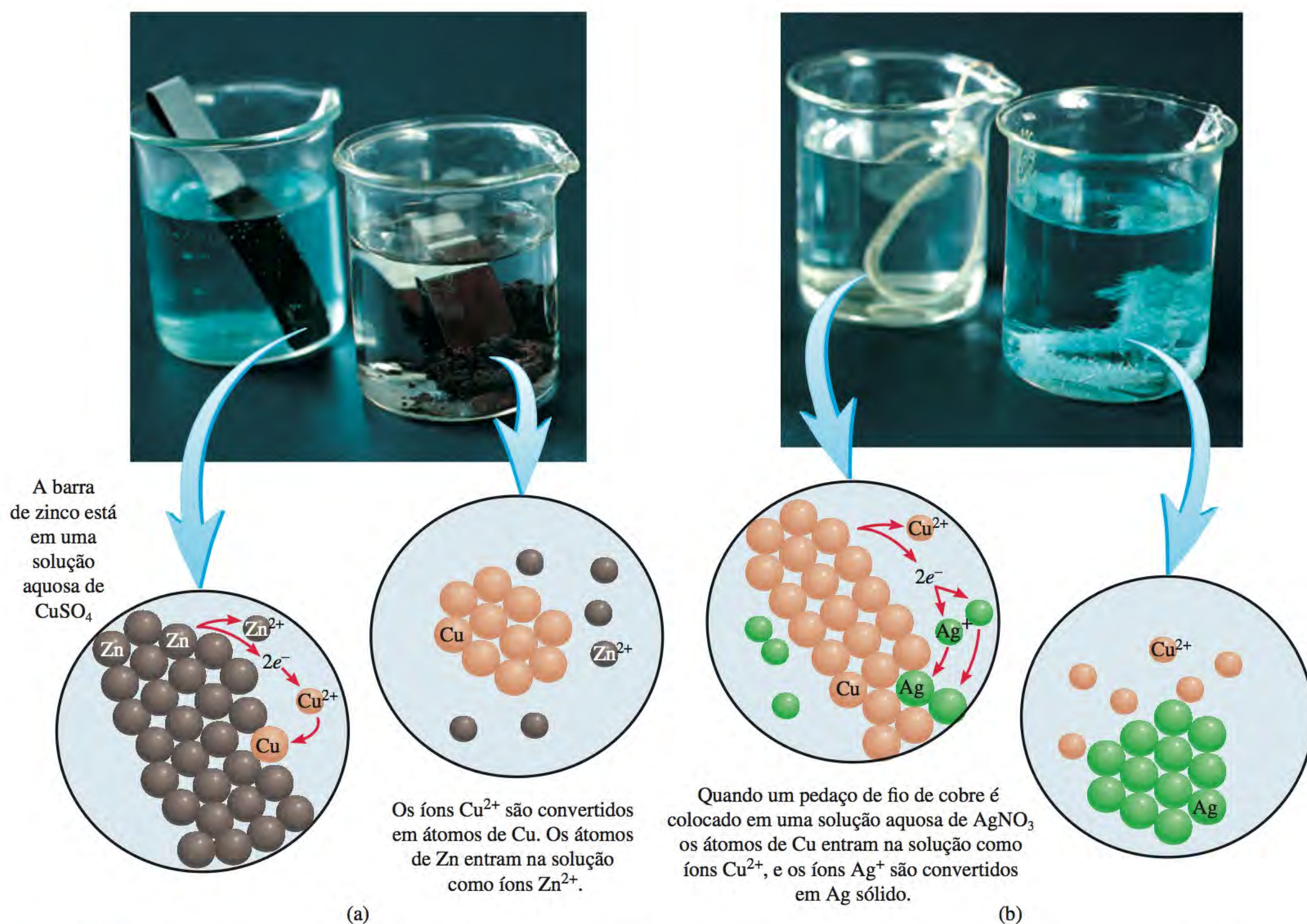
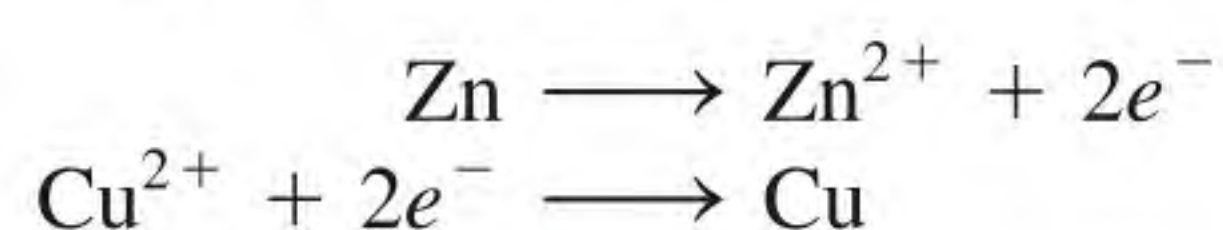



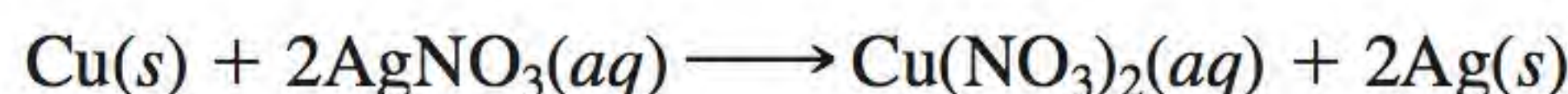
**Figura 4.10** Reações de deslocamento de metal em solução. (a) Primeiro béquer: uma tira de zinco é colocada em uma solução azul de $CuSO_4$. Imediatamente os íons $Cu^{2+}$ são reduzidos a Cu metálico, sob a forma de uma camada escura. Segundo béquer: decorrido algum tempo, a maior parte dos íons de $Cu^{2+}$ é reduzida e a solução perde a cor. (b) Primeiro béquer: coloca-se um pedaço de arame de Cu em uma solução incolor de $AgNO_3$. Os íons de $Ag^+$ são reduzidos a Ag metálica. Segundo béquer: à medida que o tempo passa, a maior parte do íons de $Ag^+$ é reduzida e a solução adquire a característica cor azul devido à presença de íons hidratados de $Cu^{2+}$.

Da mesma forma, o cobre metálico reduz os íons prata da solução de nitrato de prata ($AgNO_3$)

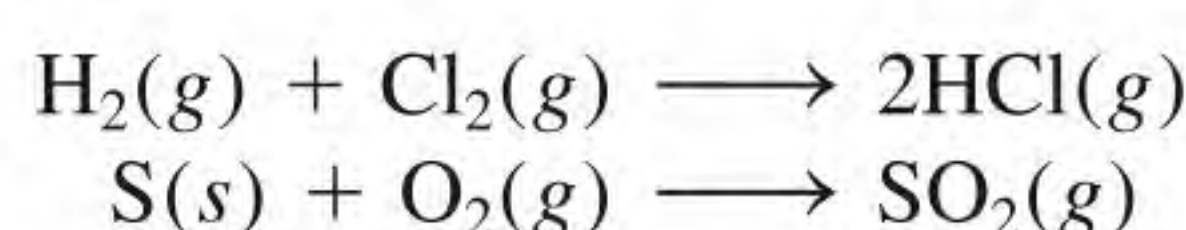
Animação
Reação de Cu com $AgNO_3$

$$Cu(s) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2Ag(s)$$

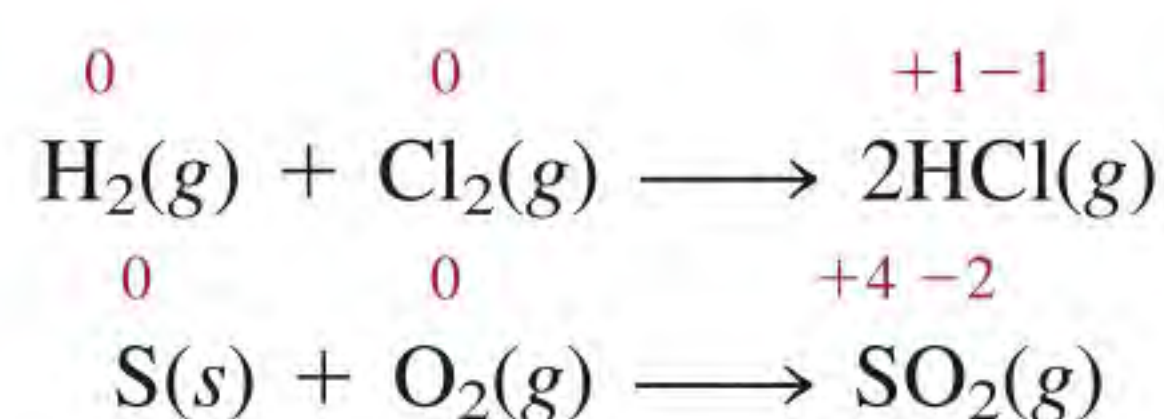
ou

$$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

## Número de oxidação

As definições de oxidação e redução em termos de perda e ganho de elétrons aplicam-se à formação de compostos iônicos, como o MgO, e à redução dos íons $Cu^{2+}$ pelo zinco. No entanto, essas definições não caracterizam corretamente a formação do ácido clorídrico (HCl) e do dióxido de enxofre ($SO_2$):

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$
$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

O HCl e o $SO_2$ não são compostos iônicos, mas sim moleculares, de modo que não ocorre transferência eletrônica na formação destes compostos, como acontece no caso do MgO. Contudo, os químicos consideram conveniente tratar estas reações como reações redox pois fatos experimentais revelam uma transferência parcial de elétrons (do H para o Cl no HCl e do S para o O no $SO_2$).

Para acompanhar o percurso dos elétrons nas reações redox, é conveniente atribuir números de oxidação aos reagentes e aos produtos. O ***número de oxidação***, também chamado de ***estado de oxidação***, refere-se ao *número de cargas que um átomo teria em uma molécula (ou em um composto iônico) se houvesse transferência completa de elétrons*. Por exemplo, podemos reescrever as equações anteriores para a formação do HCl e do $SO_2$ do seguinte modo:

$$\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g)$$
$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}(g)$$

Os números acima dos símbolos dos elementos são os números de oxidação. Em ambas as reações indicadas, não há números sobre os átomos das moléculas dos reagentes. Portanto, os seus números de oxidação são zero. No entanto, para os produtos, considera-se que houve uma transferência completa de elétrons e que os átomos ganharam ou perderam elétrons. Os números de oxidação refletem o número de elétrons "transferidos".

Os estados de oxidação permitem identificar rapidamente os elementos que são oxidados ou reduzidos. Os elementos que apresentam um aumento do número de oxidação – hidrogênio e enxofre nos exemplos anteriores – são oxidados. O cloro e o oxigênio são reduzidos, assim, seus números de oxidação sofrem uma diminuição em relação aos seus valores iniciais. Note que o somatório dos números de oxidação do H e do Cl no HCl ($+1$ e $-1$) é zero. Da mesma forma, se adicionarmos as cargas do S ($+4$) e dos dois átomos de O [$2 \times (-2)$], o total é zero. Isso acontece porque as moléculas de HCl e $SO_2$ são neutras, de modo que a soma das cargas é nula.

Utilizam-se as seguintes regras para a atribuição dos números de oxidação:

1. Nos elementos livres (isto é, no estado não combinado), cada átomo tem número de oxidação zero. Cada átomo em $H_2$, $Br_2$, Na, Be, K, $O_2$ e $P_4$ tem o mesmo número de oxidação: zero.
2. Para íons compostos por apenas um átomo (ou seja, íons monoatômicos), o número de oxidação é igual à carga do íon. Assim, o íon $Li^+$ tem número de oxidação +1; o íon $Ba^{2+}$, de +2, o íon $Fe^{3+}$, de +3, o íon $I^-$, de −1, o íon $O^{2-}$, de −2, e assim sucessivamente. Todos os metais alcalinos têm número de oxidação +1 e todos os metais alcalino-terrosos têm número de oxidação +2 nos seus compostos. O alumínio tem um número de oxidação de +3 em todos os seus compostos.
3. Na maioria dos compostos de oxigênio (por exemplo, MgO e $H_2O$), o número de oxidação do oxigênio é −2, mas no peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$) e no íon peróxido ($O_2^{2-}$) o seu número de oxidação é −1.
4. O número de oxidação do hidrogênio é +1, exceto quando ele está ligado a metais em compostos binários. Por exemplo, em LiH, NaH, $CaH_2$, o número de oxidação é −1.
5. O flúor tem o número de oxidação −1 em *todos* os compostos. Os outros halogênios (Cl, Br e I) têm números de oxidação negativos quando existem como íons haletos nos seus compostos. Quando combinados com o oxigênio, por exemplo, nos oxiácidos e oxiânions (ver Seção 2.7), eles têm números de oxidação positivos.
6. Em uma molécula neutra, o somatório dos números de oxidação de todos os átomos tem de ser zero. Em um íon poliatômico, o somatório dos números de oxidação de todos os elementos tem de ser igual à carga total do íon. Por exemplo, no íon amônio, $NH_4^+$, o número de oxidação de N é −3 e o de H é +1. Assim, o somatório dos números de oxidação é $-3 + 4(+1) = +1$, que é a carga total do íon.
7. Os números de oxidação não são obrigatoriamente números inteiros. Por exemplo, o número de oxidação do oxigênio no íon superóxido, $O_2^-$, é $-\frac{1}{2}$.

No Exemplo 4.5 são aplicadas as regras de atribuição de números de oxidação.

## Exemplo 4.5

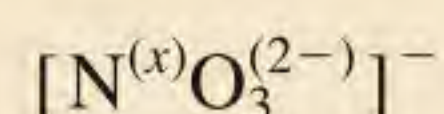
Atribua números de oxidação a todos os elementos dos seguintes compostos e íons: (a) $Li_2O$, (b) $HNO_3$ (c) $Cr_2O_7^{2-}$.

***Estratégia*** De modo geral, seguimos as regras descritas e atribuímos os números de oxidação de acordo com elas. Lembre-se de que todos os metais alcalinos têm número de oxidação +1 e, na maioria dos casos, o hidrogênio tem número de oxidação +1 e o oxigênio tem número de oxidação −2 nos seus compostos.

***Resolução*** (a) Segundo a regra nº 2, atribuímos ao lítio o número de oxidação +1 ($Li^+$) e, ao oxigênio, o número de oxidação −2 ($O^{2-}$).

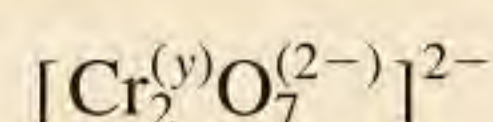
(b) Esta é a fórmula do ácido nítrico que produz em solução os íons $H^+$ e $NO_3^-$. Segundo a regra n.º 4, o hidrogênio terá o número de oxidação +1. Assim, o outro grupo (o íon nitrato) terá um número de oxidação global de −1. O oxigênio tem

número de oxidação −2 e se representarmos por $x$ o número de oxidação do nitrogênio, poderemos escrever o íon como

$$[N^{(x)}O_3^{(2-)}]^-$$

logo $$x + 3(-2) = -1$$

ou $$x = +5$$

(c) Neste caso, utilizamos a regra n.º 6 e verificamos que o somatório dos números de oxidação no íon dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ deverá ser −2. Sabemos que o número de oxidação do oxigênio é −2, logo, o que fica por determinar é o número de oxidação do Cr, que vamos designar como $y$. O íon dicromato então é escrito como

$$[Cr_2^{(y)}O_7^{(2-)}]^{2-}$$

logo $$2(y) + 7(-2) = -2$$

ou $$y = +6$$

***Verificação*** Para cada um dos casos estudados, o somatório dos números de oxidação de todos os átomos é igual à carga total das espécies?

Problemas semelhantes: 4.47, 4.49.

***Exercício*** Atribua números de oxidação a todos os elementos no seguinte composto e íon: (a) $PF_3$, (b) $MnO_4^-$.

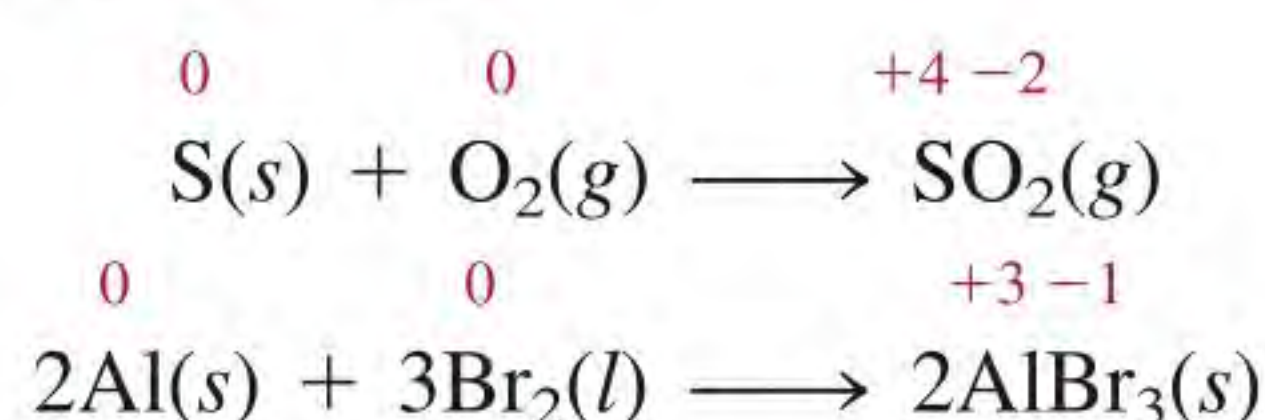
A Figura 4.11 mostra os números de oxidação conhecidos para os elementos mais comuns dispostos de acordo com as suas posições na Tabela Periódica. Resumimos o conteúdo da figura do seguinte modo:

- Os elementos metálicos têm, geralmente, números de oxidação positivos, enquanto os elementos não metálicos podem ter números de oxidação positivos ou negativos.
- O número de oxidação mais elevado que um elemento representativo pode ter é igual ao algarismo das unidades do grupo a que pertence. Por exemplo, os halogênios estão no grupo 17, logo, o maior número de oxidação que eles poderão ter é +7.
- Os metais de transição (Grupos 11, 3-10) podem ter vários números de oxidação.

## Tipos de reações redox

Os tipos gerais de reações redox são: reações de combinação, reações de decomposição, reações de deslocamento. Também abordamos nesta seção as reações de desproporcionamento.

### Reações de combinação

As *reações de combinação* são reações em que *duas ou mais substâncias se combinam para formar um só produto*. Na Figura 4.12 estão ilustradas algumas reações de combinação. Por exemplo,

Nem todas as reações de combinação são redox por natureza. O mesmo também é verdadeiro para as reações de decomposição.

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O}_2(g) \longrightarrow \overset{+4\,-2}{SO_2}(g)$$

$$2\overset{0}{Al}(s) + 3\overset{0}{Br}_2(l) \longrightarrow 2\overset{+3\,-1}{AlBr_3}(s)$$

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1<br>**H**<br>+1<br>−1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2<br>**He** |
| 3<br>**Li**<br>+1 | 4<br>**Be**<br>+2 | | | | | | | | | | | 5<br>**B**<br>+3 | 6<br>**C**<br>+4<br>+2<br>−4 | 7<br>**N**<br>+5<br>+4<br>+3<br>+2<br>+1<br>−3 | 8<br>**O**<br>+2<br>$-\frac{1}{2}$<br>−1<br>−2 | 9<br>**F**<br>−1 | 10<br>**Ne** |
| 11<br>**Na**<br>+1 | 12<br>**Mg**<br>+2 | | | | | | | | | | | 13<br>**Al**<br>+3 | 14<br>**Si**<br>+4<br>−4 | 15<br>**P**<br>+5<br>+3<br>−3 | 16<br>**S**<br>+6<br>+4<br>+2<br>−2 | 17<br>**Cl**<br>+7<br>+6<br>+5<br>+4<br>+3<br>+1<br>−1 | 18<br>**Ar** |
| 19<br>**K**<br>+1 | 20<br>**Ca**<br>+2 | 21<br>**Sc**<br>+3 | 22<br>**Ti**<br>+4<br>+3<br>+2 | 23<br>**V**<br>+5<br>+4<br>+3<br>+2 | 24<br>**Cr**<br>+6<br>+5<br>+4<br>+3<br>+2 | 25<br>**Mn**<br>+7<br>+6<br>+4<br>+3<br>+2 | 26<br>**Fe**<br>+3<br>+2 | 27<br>**Co**<br>+3<br>+2 | 28<br>**Ni**<br>+2 | 29<br>**Cu**<br>+2<br>+1 | 30<br>**Zn**<br>+2 | 31<br>**Ga**<br>+3 | 32<br>**Ge**<br>+4<br>−4 | 33<br>**As**<br>+5<br>+3<br>−3 | 34<br>**Se**<br>+6<br>+4<br>−2 | 35<br>**Br**<br>+5<br>+3<br>+1<br>−1 | 36<br>**Kr**<br>+4<br>+2 |
| 37<br>**Rb**<br>+1 | 38<br>**Sr**<br>+2 | 39<br>**Y**<br>+3 | 40<br>**Zr**<br>+4 | 41<br>**Nb**<br>+5<br>+4 | 42<br>**Mo**<br>+6<br>+4<br>+3 | 43<br>**Tc**<br>+7<br>+6<br>+4 | 44<br>**Ru**<br>+8<br>+6<br>+4<br>+3 | 45<br>**Rh**<br>+4<br>+3<br>+2 | 46<br>**Pd**<br>+4<br>+2 | 47<br>**Ag**<br>+1 | 48<br>**Cd**<br>+2 | 49<br>**In**<br>+3 | 50<br>**Sn**<br>+4<br>+2 | 51<br>**Sb**<br>+5<br>+3<br>−3 | 52<br>**Te**<br>+6<br>+4<br>−2 | 53<br>**I**<br>+7<br>+5<br>+1<br>−1 | 54<br>**Xe**<br>+6<br>+4<br>+2 |
| 55<br>**Cs**<br>+1 | 56<br>**Ba**<br>+2 | 57<br>**La**<br>+3 | 72<br>**Hf**<br>+4 | 73<br>**Ta**<br>+5 | 74<br>**W**<br>+6<br>+4 | 75<br>**Re**<br>+7<br>+6<br>+4 | 76<br>**Os**<br>+8<br>+4 | 77<br>**Ir**<br>+4<br>+3 | 78<br>**Pt**<br>+4<br>+2 | 79<br>**Au**<br>+3<br>+1 | 80<br>**Hg**<br>+2<br>+1 | 81<br>**Tl**<br>+3<br>+1 | 82<br>**Pb**<br>+4<br>+2 | 83<br>**Bi**<br>+5<br>+3 | 84<br>**Po**<br>+2 | 85<br>**At**<br>−1 | 86<br>**Rn** |

**Figura 4.11** Números de oxidação dos elementos nos seus compostos. Os números de oxidação mais comuns estão representados em negrito.

(a) (b) (c)

**Figura 4.12** Algumas reações redox simples. (a) O enxofre em combustão com o ar para formar dióxido de enxofre. (b) O sódio entra em combustão em atmosfera de cloro para formar cloreto de sódio. (c) O alumínio reage com o bromo para formar brometo de alumínio.

(a) (b)

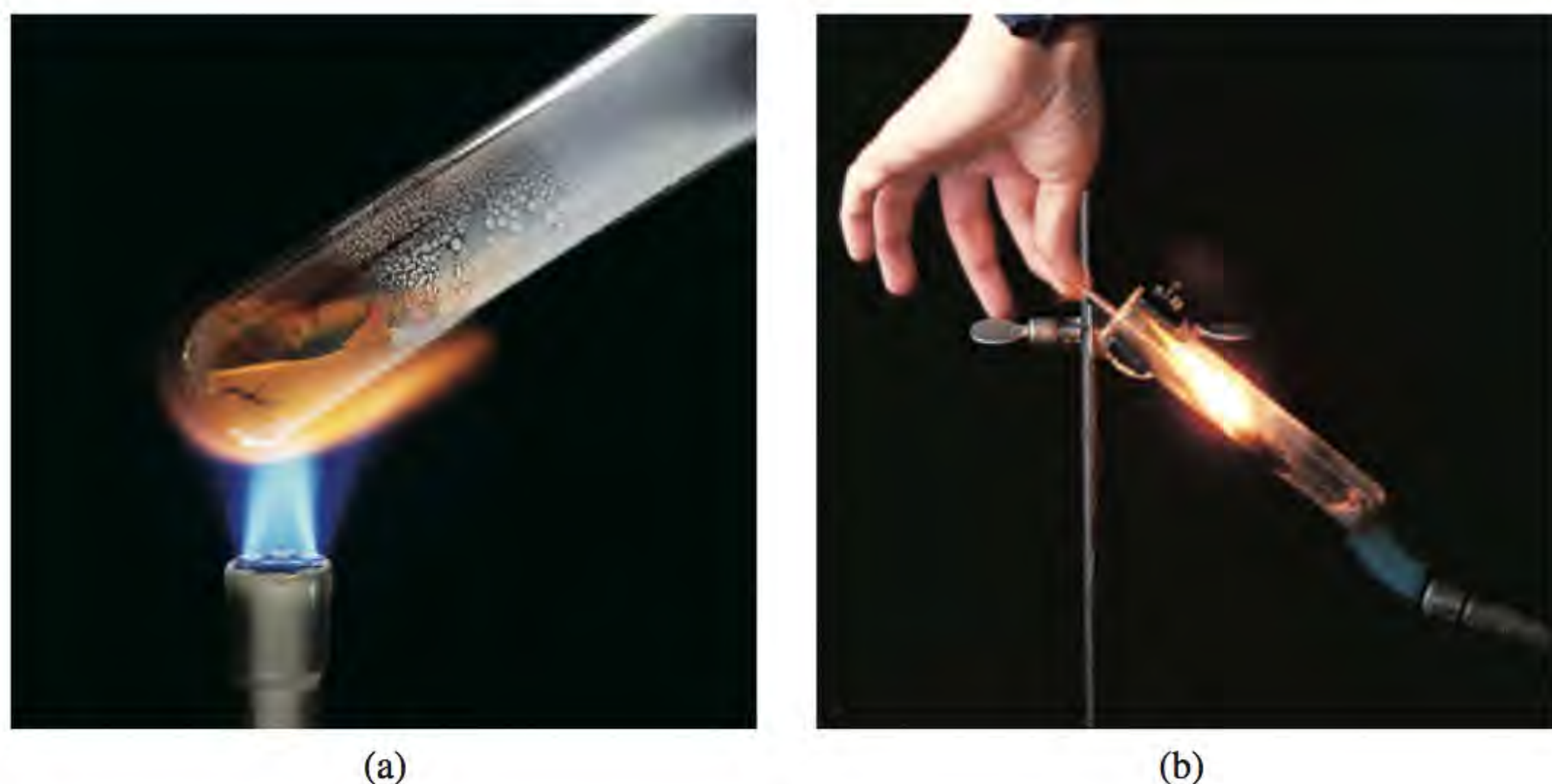



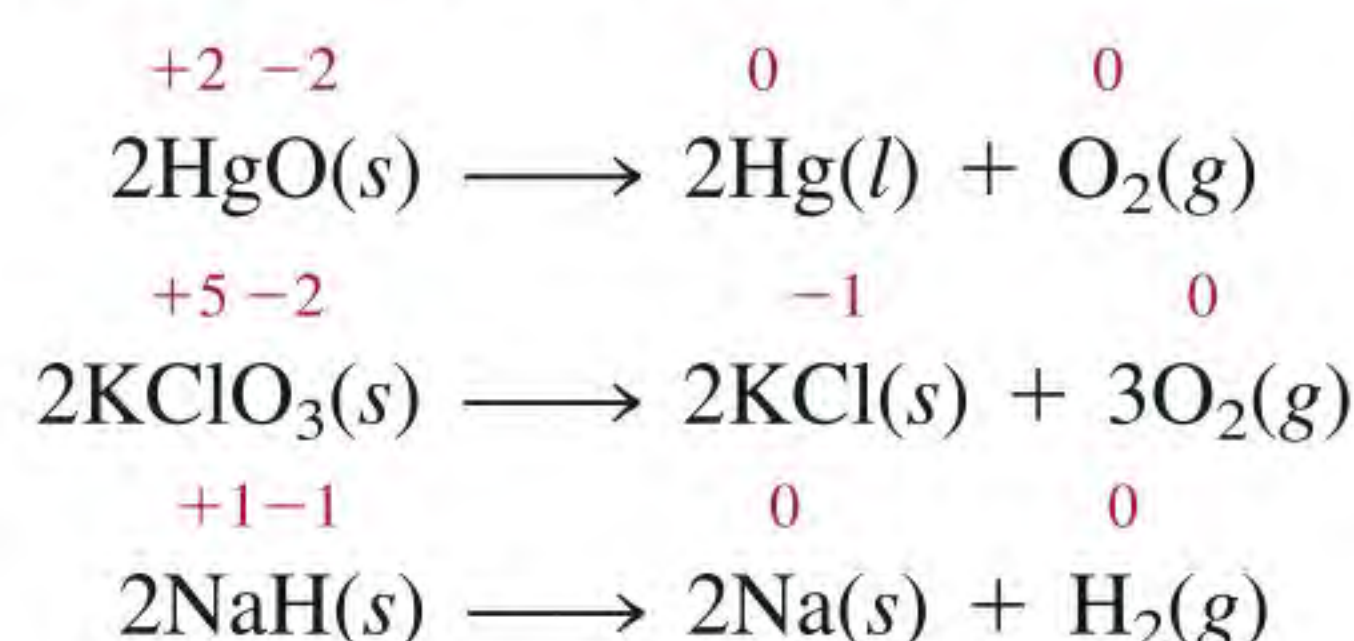
**Figura 4.13** (a) Ao ser aquecido, o óxido de mercúrio(II) (HgO) decompõe-se para formar mercúrio e oxigênio. (b) Ao ser aquecido, o clorato de potássio ($KClO_3$) produz oxigênio, que alimenta a combustão do pedaço de madeira.

## Reações de decomposição

As reações de decomposição são o oposto das reações de combinação. Concretamente, uma ***reação de decomposição*** *é a quebra de um composto em dois ou mais componentes* (Figura 4.13). Por exemplo,

$$2\overset{+2}{Hg}\overset{-2}{O}(s) \longrightarrow 2\overset{0}{Hg}(l) + \overset{0}{O_2}(g)$$

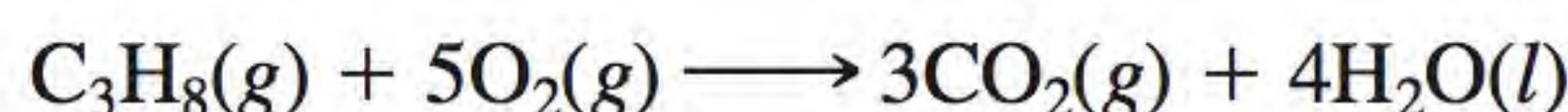
$$2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3}(s) \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}(s) + 3\overset{0}{O_2}(g)$$

$$2\overset{+1}{Na}\overset{-1}{H}(s) \longrightarrow 2\overset{0}{Na}(s) + \overset{0}{H_2}(g)$$

**Apenas apresentamos números de oxidação para elementos que são oxidados ou reduzidos.**

**Todas as reações de combustão são processos redox.**

## Reações de combustão

Uma ***reação de combustão*** é uma reação na qual uma substância reage com o oxigênio, geralmente com liberação de calor e de luz, para produzir chama. As reações entre o magnésio e o enxofre com oxigênio, descritas anteriormente, são reações de combustão. Outro exemplo é o da queima de propano ($C_3H_8$), um componente do gás natural que é utilizado para o aquecimento doméstico e para cozinhar:

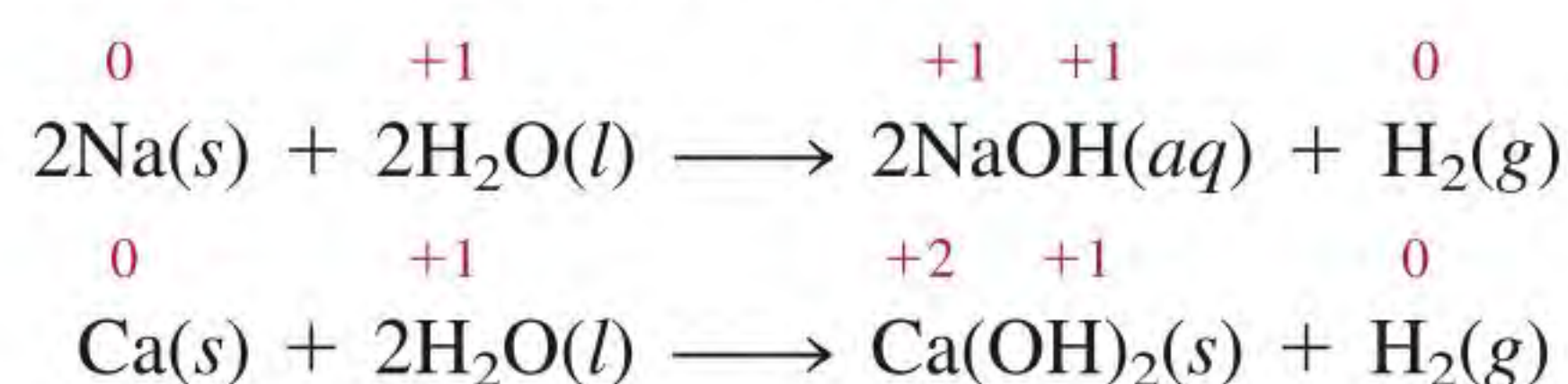
$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

A atribuição de números de oxidação a átomos de C em compostos orgânicos é mais complicada. Aqui apenas focamos o número de oxidação de átomos de O, que muda de 0 para −2.

## Reações de deslocamento

Em uma ***reação de deslocamento***, *um íon (ou átomo) em um composto é substituído por um íon (ou átomo) de outro elemento:* a maior parte das reações de deslocamento enquadra-se em uma das três subcategorias: deslocamento de hidrogênio, deslocamento de metal ou deslocamento de halogênio.

**1. Deslocamento de hidrogênio.** Todos os metais alcalinos e alguns alcalino-terrosos (Ca, Sr e Ba), que são os elementos metálicos mais reativos, deslocam o hidrogênio da água fria (Figura 4.14):

$$2\overset{0}{Na}(s) + 2\overset{+1}{H_2}O(l) \longrightarrow 2\overset{+1}{Na}O\overset{+1}{H}(aq) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Ca}(s) + 2\overset{+1}{H_2}O(l) \longrightarrow \overset{+2}{Ca}(O\overset{+1}{H})_2(s) + \overset{0}{H_2}(g)$$

(a)

(b)

**Figura 4.14** Reações do (a) sódio (Na) e (b) cálcio (Ca) com água fria. Note que a reação é mais violenta com Na do que com Ca.

(a) (b) (c)

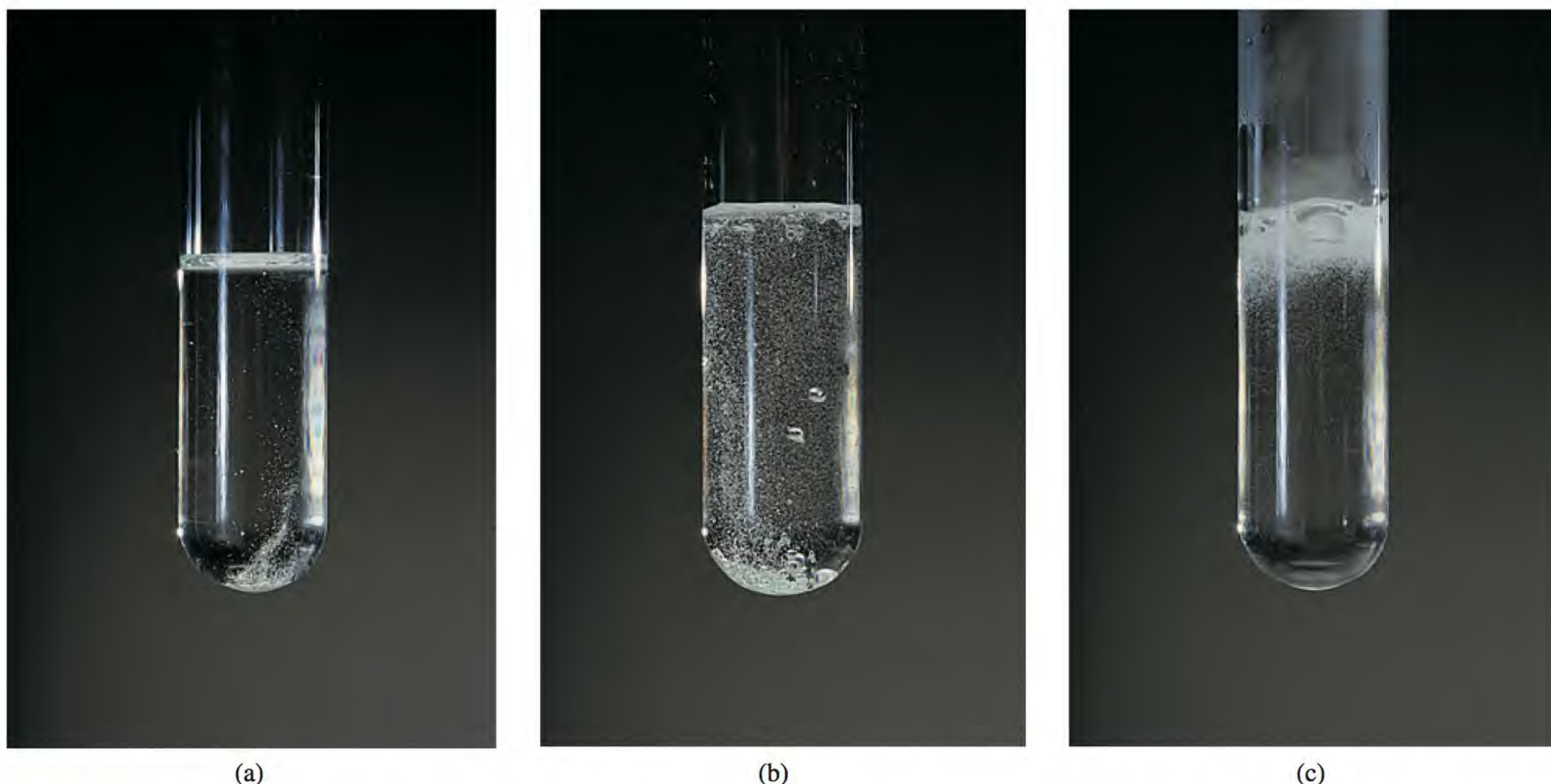
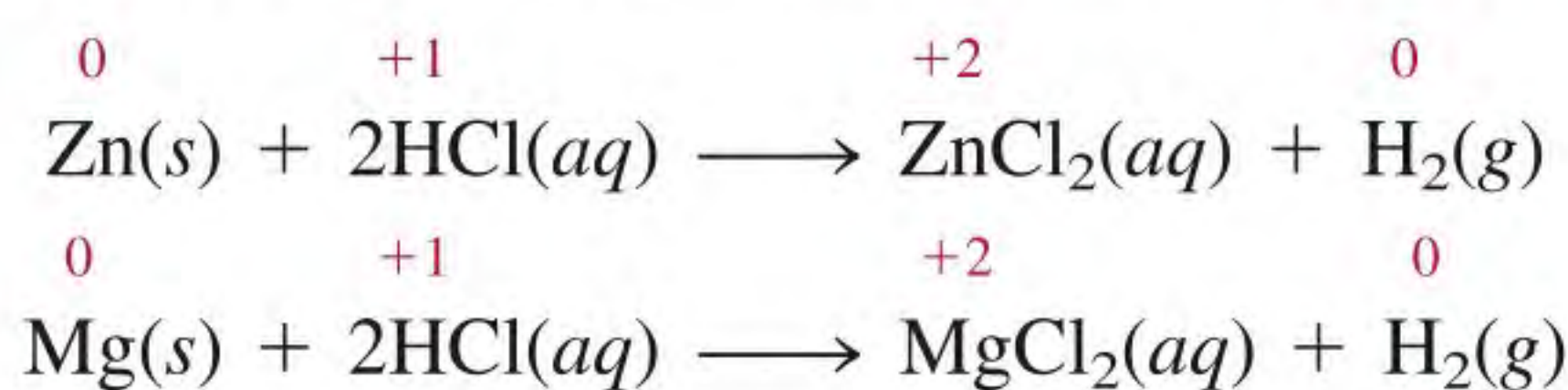



**Figura 4.15** Reações do (a) ferro (Fe), (b) zinco (Zn) e (c) magnésio (Mg) com ácido clorídrico para formar hidrogênio gasoso e os cloretos metálicos ($FeCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$). A reatividade destes metais reflete-se na velocidade de liberação do hidrogênio gasoso, que é mais lenta para o metal menos reativo, o Fe, e mais rápida para o metal mais reativo, o Mg.

Muitos metais, incluindo os que não reagem com a água, são capazes de deslocar o hidrogênio dos ácidos. Por exemplo, o zinco (Zn) e o magnésio (Mg) não reagem com água fria, mas reagem com o ácido clorídrico:

$$\overset{0}{\mathrm{Zn}}(s) + 2\overset{+1}{\mathrm{H}}\mathrm{Cl}(aq) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Zn}}\mathrm{Cl_2}(aq) + \overset{0}{\mathrm{H_2}}(g)$$

$$\overset{0}{\mathrm{Mg}}(s) + 2\overset{+1}{\mathrm{H}}\mathrm{Cl}(aq) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Mg}}\mathrm{Cl_2}(aq) + \overset{0}{\mathrm{H_2}}(g)$$

A Figura 4.15 mostra as reações entre o ácido clorídrico (HCl) e o ferro (Fe), o zinco (Zn) e o magnésio (Mg). Estas reações são usadas na preparação do hidrogênio gasoso em laboratório.

**2. Deslocamento de metal.** Um metal em um composto pode ser deslocado por outro metal no seu estado elementar. Já vimos exemplos do zinco substituindo íons cobre e do cobre substituindo íons prata (ver p. 134). Se invertêssemos o papel dos metais, nenhuma reação ocorreria. Assim, o cobre metálico não desloca os íons zinco do sulfato de zinco e a prata metálica não desloca os íons cobre do nitrato de cobre.

Uma forma fácil de prever se uma reação de deslocamento de metal ou de hidrogênio ocorrerá é recorrer a uma ***série de atividades*** (comumente designada como *série eletroquímica*), apresentada na Figura 4.16. Basicamente, uma série de atividades é um *resumo dos resultados das possíveis reações de deslocamento* semelhantes às discutidas anteriormente. De acordo com esta série, qualquer metal acima do hidrogênio desloca-o da água ou de um ácido, mas os metais abaixo do hidrogênio já não têm esta capacidade. De fato, qualquer metal apresentado na série reagirá com qualquer outro (em um composto) que se encontre abaixo dele. Por exemplo, o Zn está acima do Cu, logo, o zinco vai deslocar os íons cobre do sulfato de cobre.

Aumento do poder redutor

| Reação | |
|---|---|
| $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ | Reagem com água fria para produzir $H_2$ |
| $K \rightarrow K^+ + e^-$ | |
| $Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2e^-$ | |
| $Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$ | |
| $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ | |
| $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ | Reagem com vapor de água para produzir $H_2$ |
| $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ | |
| $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ | |
| $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$ | |
| $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ | |
| $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$ | |
| $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$ | Reagem com ácidos para produzir $H_2$ |
| $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ | |
| $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$ | |
| $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ | |
| $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | |
| $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ | Não reagem com água ou ácidos para produzir $H_2$ |
| $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ | |
| $Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$ | |
| $Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$ | |
| $Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$ | |

**Figura 4.16** A série de atividade para os metais. Os metais estão dispostos de acordo com a sua capacidade de deslocar o hidrogênio da água ou dos ácidos. O lítio (Li) é o metal mais reativo, e o ouro (Au), o menos reativo.

Muitas reações de deslocamento de metal têm variadas aplicações em processos metalúrgicos nos quais são obtidos metais puros a partir dos seus compostos em minérios. Por exemplo, o vanádio é obtido pelo tratamento do óxido de vanádio(V) com cálcio metálico:

$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$

Do mesmo modo, o titânio é obtido a partir do cloreto de titânio(IV) segundo a reação seguinte:

$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

Em cada um dos casos referidos, o metal que atua como agente redutor encontra-se acima do metal que é reduzido (isto é, Ca está acima do V e o Mg está acima do Ti) na série de atividade. Veremos mais exemplos deste tipo de reação no Capítulo 18.

**3. Deslocamento de halogênio.** Outra série de atividade semelhante resume o comportamento dos halogênios nas reações de deslocamento:

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

1 2 13 14 15 16 17 18
F
Cl
Br
I

Os halogênios.

O poder destes elementos como agentes oxidantes diminui à medida que descemos no Grupo 17 do flúor para o iodo, de modo que o flúor molecular pode substituir os íons cloreto, brometo e iodeto em solução. De fato, o flúor molecular é tão reativo que também ataca a água; por isso, estas reações não podem ser realizadas em solução aquosa. Por outro lado, o cloro molecular pode deslocar os íons brometo e iodeto em solução aquosa. As equações de deslocamento são:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2K\overset{-1}{Br}(aq) \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}(aq) + \overset{0}{Br_2}(l)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2Na\overset{-1}{I}(aq) \longrightarrow 2Na\overset{-1}{Cl}(aq) + \overset{0}{I_2}(s)$$

As equações iônicas são:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{Br}(aq) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(aq) + \overset{0}{Br_2}(l)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{I^-}(aq) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(aq) + \overset{0}{I_2}(s)$$

O bromo molecular, por sua vez, pode deslocar o íon iodeto em solução:

$$\overset{0}{Br_2}(l) + 2\overset{-1}{I^-}(aq) \longrightarrow 2\overset{-1}{Br^-}(aq) + \overset{0}{I_2}(s)$$

Se invertermos o papel dos halogênios, não ocorrerá qualquer reação. Assim, o bromo não pode deslocar os íons cloreto e o iodo não pode deslocar os íons brometo e cloreto.

As reações de deslocamento de halogênio têm uma aplicação industrial direta. Dentre os elementos não metálicos, os halogênios são o grupo mais reativo. São todos agentes oxidantes fortes. Consequentemente, eles encontram-se na natureza no estado combinado (com metais) na forma de haletos e nunca como elementos livres. Destes quatro elementos, o cloro é, sem dúvida, o mais importante do ponto de vista industrial. Em 2002, a quantidade de cloro produzida nos Estados Unidos foi de cerca de 12,5 milhões de toneladas, o que o tornou o 10º produto químico industrial. A produção anual de bromo é apenas um centésimo da de cloro, enquanto as quantidades de flúor e iodo produzidas são ainda menores.

A recuperação dos halogênios a partir dos seus haletos envolve um processo de oxidação, representado por

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^-$$

O bromo é um líquido vermelho fumegante.

onde X representa um halogênio. A água do mar e as salmouras naturais (por exemplo, a água subterrânea em contato com depósitos de sal) são fontes ricas em íons $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$. Os minerais, como a fluorita ($CaF_2$) e a criolita ($Na_3AlF_6$), são usados para obtenção de flúor. Como o flúor é o mais forte agente oxidante conhecido, não é possível converter os íons $F^-$ em $F_2$ por meios químicos. A única forma de fazer esta oxidação é empregando técnicas eletrolíticas, que serão discutidas no Capítulo 18. A produção industrial de cloro e flúor é realizada por meio de eletrólise.

O bromo é preparado industrialmente por meio da oxidação dos íons $Br^-$ pelo cloro, que é um agente oxidante suficientemente forte para oxidar os íons $Br^-$ mas não a água:

$$2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2e^-$$

**Figura 4.17** A produção industrial do bromo líquido pela oxidação do cloro gasoso de uma solução contendo íons $Br^-$.

Uma das mais ricas fontes de íons $Br^-$ é o Mar Morto – cerca de 4000 partes por milhão (ppm) em massa, de todas as substâncias ali dissolvidas, são Br. Após a oxidação dos íons $Br^-$, o bromo é retirado por injeção de ar na solução e a mistura ar-bromo é seguidamente resfriada para condensar o bromo (Figura 4.17).

O iodo também é obtido a partir da água do mar e das salmouras naturais por oxidação dos íons $I^-$ pelo cloro. Como os íons $Br^-$ e $I^-$ estão invariavelmente presentes na mesma fonte, são ambos oxidados pelo cloro. No entanto, é relativamente fácil separar $Br_2$ de $I_2$ pois o iodo é um sólido pouco solúvel em água. O processo de injeção de ar remove a maior parte do bromo obtido sem afetar o iodo presente.

Elementos capazes de sofrer desproporcionamento.

## Reações de desproporcionamento

As reações de desproporcionamento são um tipo muito especial de reação redox. Em uma ***reação de desproporcionamento**, um elemento em um dado estado de oxidação é simultaneamente oxidado e reduzido*. Um reagente em uma reação de

desproporcionamento contém *sempre* um elemento que pode ter pelo menos três estados de oxidação. O próprio elemento encontra-se em um estado de oxidação intermediário, ou seja, este elemento existe tanto em um estado de oxidação mais elevado quanto em um mais baixo nos produtos da reação. A decomposição do peróxido de hidrogênio é um exemplo de uma reação de desproporcionamento:

$$\overset{-1}{2H_2O_2(aq)} \longrightarrow \overset{-2}{2H_2O(l)} + \overset{0}{O_2(g)}$$

Repare que o número de oxidação do H se mantém inalterado com o valor +1.

Neste caso, o número de oxidação do oxigênio no reagente (−1) aumenta para zero no $O_2$ e diminui para −2 em $H_2O$. Outro exemplo deste tipo de reação é a reação entre o cloro molecular e a solução de NaOH:

$$\overset{0}{Cl_2(g)} + 2OH^-(aq) \longrightarrow \overset{+1}{ClO^-(aq)} + \overset{-1}{Cl^-(aq)} + H_2O(l)$$

Esta reação descreve a formação dos agentes dos alvejantes domésticos, pois é o íon hipoclorito ($ClO^-$) que oxida as substâncias coradas existentes nas manchas, tornando-as compostos incolores.

Por fim, é interessante comparar as reações redox com as reações ácido-base. Estas envolvem a transferência de prótons, e as redox, a transferência de elétrons; logo, elas são semelhantes. No entanto, enquanto as reações ácido-base são fáceis de identificar (visto que envolvem sempre um ácido e uma base), não existe um modo simples de identificar um processo redox. O único caminho seguro é comparar os números de oxidação de todos os elementos nos reagentes e nos produtos. Qualquer mudança no número de oxidação garante que a reação é de natureza redox.

A classificação dos diferentes tipos de reações redox é ilustrada pelo Exemplo 4.6.

## Exemplo 4.6

Classifique as seguintes reações redox e indique as alterações nos números de oxidação dos elementos:

(a) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
(b) $6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$
(c) $Ni(s) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Pb(s) + Ni(NO_3)_2(aq)$
(d) $2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(aq) + HNO_3(aq)$

***Estratégia*** Reveja as definições de reações de combinação, decomposição, deslocamento e desproporcionamento.

***Resolução*** (a) Este é um caso de uma reação de decomposição porque o reagente é convertido em dois produtos diferentes. O número de oxidação do N varia de +1 para 0, enquanto o do O varia de −2 para 0.

(b) Neste caso temos uma reação de combinação (dois reagentes originam um só produto). O número de oxidação do Li varia de 0 para +1 enquanto o do N varia de 0 para −3.

(c) Esta é uma reação de deslocamento de metal. O Ni metálico substitui (reduz) o íon $Pb^{2+}$. O número de oxidação do Ni aumenta de 0 para +2 e o do Pb diminui de +2 para 0.

(d) O número de oxidação do N é +4 no $NO_2$, +3 no $HNO_2$ e +5 no $HNO_3$. Visto que o número de oxidação do *mesmo* elemento aumenta e diminui, esta é uma reação de desproporcionamento.

Problemas semelhantes: 4.55, 4.56.

***Exercício*** Identifique que tipo de reação redox está descrito a seguir:

(a) $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$
(b) $S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$
(c) $2CuCl \longrightarrow Cu + CuCl_2$
(d) $2Ag + PtCl_2 \longrightarrow 2AgCl + Pt$

QUÍMICA EM AÇÃO

## Etilômetro

A cada ano nos Estados Unidos, cerca de 25 000 pessoas morrem e 500 000 ficam feridas como resultado de condução sob o efeito de álcool. Apesar de várias organizações terem feito esforços para sensibilizar as pessoas acerca dos perigos de conduzir com excesso de álcool no organismo e de pesadas penas terem sido infligidas aos infratores, ainda há muito a ser feito para eliminar os motoristas embriagados das estradas.

A polícia utiliza frequentemente um aparelho denominado etilômetro para testar os condutores suspeitos de estarem embriagados. A base química deste aparelho é uma reação redox. Uma amostra do ar expirado pelo condutor é introduzida no aparelho, onde é tratada com uma solução ácida de dicromato de potássio. O álcool (etanol) presente no ar expirado é convertido em ácido acético, conforme representado na seguinte equação:

$$\underset{\text{etanol}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\substack{\text{dicromato}\\\text{de potássio}\\\text{(amarelo-alaranjado)}}}{2K_2Cr_2O_7} + \underset{\substack{\text{ácido}\\\text{sulfúrico}}}{8H_2SO_4} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{ácido acético}}{3CH_3COOH} + \underset{\substack{\text{sulfato de}\\\text{cromio(III)}\\\text{(verde)}}}{2Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{sulfato}\\\text{de potássio}}}{2K_2SO_4} + \underset{\substack{\text{sulfato}\\\text{de potássio}}}{11H_2O}$$

Um condutor fazendo o teste do bafômetro em um etilômetro portátil.

Nesta reação, o etanol é oxidado a ácido acético, e o cromio(VI), sob a forma de íon dicromato amarelo-alaranjado, é reduzido ao íon cromio(III) de cor verde (ver Figura 4.22). O teor em álcool no sangue do condutor pode ser determinado de imediato medindo o grau desta variação de cor (lido em um medidor calibrado no instrumento). O atual limite legal para o teor de álcool no sangue no Brasil é de 0,05 mg/L de sangue. Qualquer valor acima deste limite é considerado ilegal.

Expiração

Fonte de luz

Solução de $K_2Cr_2O_7$

Filtro

Detector de fotocélula

Medidor

Diagrama esquemático de um etilômetro. O álcool presente no hálito do condutor reage com a solução de dicromato de potássio. A variação na absorção da luz devido à formação de sulfato de crômio(III) é registrada pelo detector e visualizada no medidor, que revela diretamente o conteúdo de álcool no sangue. O filtro seleciona o comprimento de onda da luz adequado à medida a ser realizada.

### Revisão de conceitos

Qual das seguintes reações de combinação não é uma reação redox?

(a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$
(b) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
(c) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
(d) $2Na(s) + S(s) \longrightarrow Na_2S(s)$

O texto *Química em Ação* descreve como uma reação redox é usada para o controle da quantidade de álcool presente no sangue dos condutores.

## 4.5 Concentração de soluções

No estudo da estequiometria das soluções, é necessário conhecer com rigor as quantidades de reagentes presentes nas soluções e ainda como controlar essas quantidades na preparação de soluções aquosas.

A ***concentração de uma solução*** *é a quantidade de soluto presente em uma dada quantidade de solvente, ou uma dada quantidade de solução.* (Nesta discussão considera-se que o soluto é um líquido ou um sólido e o solvente é um líquido.) A concentração de uma solução pode ser expressa de diferentes modos, como veremos no Capítulo 12. Nesta seção consideraremos apenas uma das unidades de concentração mais comuns em Química, ***a molaridade (M)*** ou ***concentração molar***, definida como *o número de mols de soluto em 1 litro (L) de solução.* A molaridade é definida pela equação

$$\text{molaridade} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}} \quad (4.1)$$

A Equação (4.1) também pode ser expressa algebricamente:

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$

Não se esqueça de que o volume ($V$) é o de litros de solução, não de litros de solvente. Além disso, a molaridade de uma solução depende da temperatura.

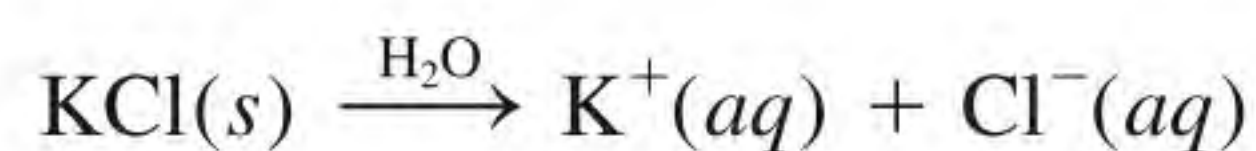
onde $n$ indica o número de mols de soluto, e $V$, o volume da solução em litros.

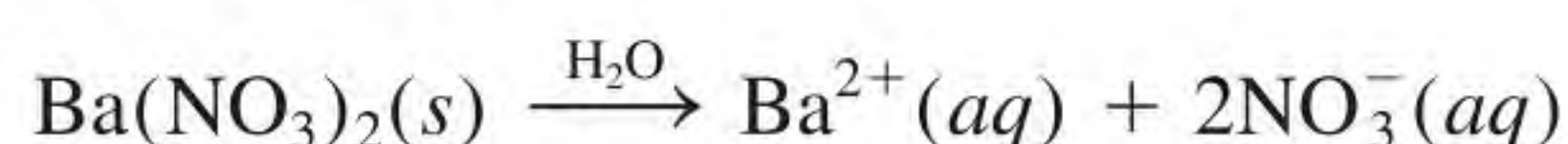
Deste modo, uma solução 1,46 molar de glicose ($C_6H_{12}O_6$), ou seja, 1,46 $M$ $C_6H_{12}O_6$, contém 1,46 mol de soluto ($C_6H_{12}O_6$) em 1 L de solução. Certamente nem sempre trabalhamos com volumes de solução de 1 L. Assim, uma solução de 500 mL contendo 0,730 mol de $C_6H_{12}O_6$ também tem uma concentração de 1,46 $M$:

$$\text{molaridade} = \frac{0{,}730 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{500 \cancel{\text{mL sol}}} \times \frac{1000 \cancel{\text{mL sol}}}{1 \text{ L sol}} = 1{,}46\,M\ C_6H_{12}O_6$$

Note que a concentração, tal como a densidade, é uma propriedade intensiva, de modo que o seu valor não depende da quantidade de solução.

É importante ter em mente que a molaridade se refere apenas à quantidade de soluto originalmente dissolvida em água, não tendo em conta quaisquer processos subsequentes, como a dissociação de um sal ou a ionização de um ácido. Considere o que acontece quando uma amostra de cloreto de potássio (KCl) é dissolvida em uma quantidade de água suficiente para obter uma solução de 1 $M$:

$$KCl(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como o KCl é um eletrólito forte, ocorre uma dissociação completa em solução. Assim, uma solução 1 $M$ de KCl contém 1 mol de íons $K^+$ e 1 mol de íons $Cl^-$, não havendo unidades de KCl. As concentrações dos íons podem ser expressas como $[K^+] = 1\,M$ e $[Cl^-] = 1\,M$, onde os colchetes [ ] indicam que a concentração vem expressa em molaridade. Da mesma forma, em uma solução de 1 $M$ de nitrato de bário [$Ba(NO_3)_2$]

$$Ba(NO_3)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

temos $[Ba^{2+}] = 1\,M$ e $[NO_3^-] = 2\,M$ não existindo unidades $Ba(NO_3)_2$.

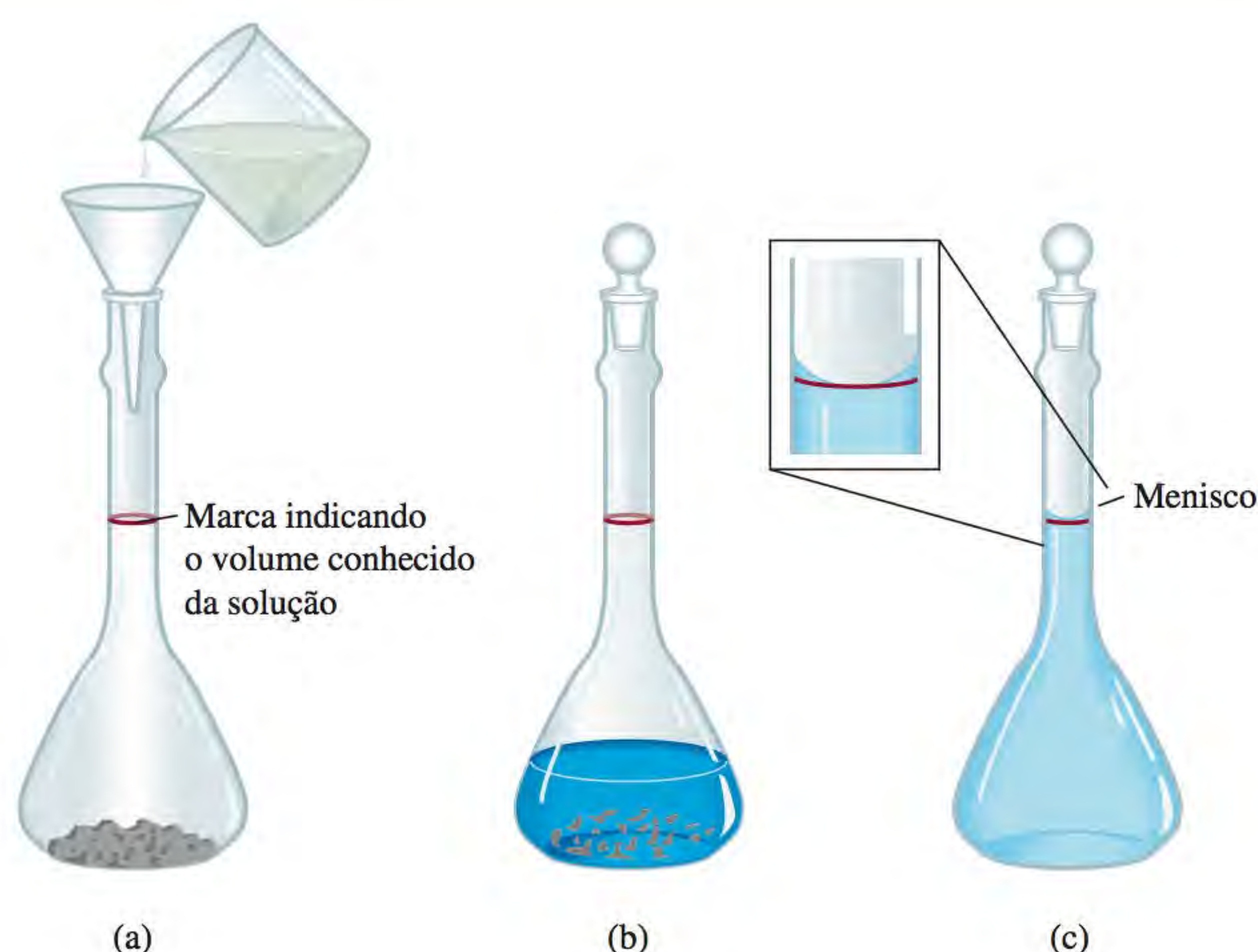
O procedimento para preparar uma solução de molaridade conhecida é o seguinte. Um composto (o soluto) é, em primeiro lugar, pesado com rigor e transferido para um balão volumétrico com o auxílio de um funil (Figura 4.18).

Animação
Preparação de uma solução

**Figura 4.18** Preparação de uma solução de molaridade conhecida. (a) Uma quantidade conhecida de soluto sólido é transferida para um balão volumétrico; em seguida é adicionada água por um funil, (b) o sólido é lentamente dissolvido por uma agitação suave do balão, (c) depois de o sólido ter sido completamente dissolvido, adiciona-se mais água até o nível da solução atingir a marca do balão. Conhecendo o volume da solução e a quantidade de soluto dissolvida, podemos calcular a molaridade da solução preparada.

Marca indicando o volume conhecido da solução

Menisco

(a) (b) (c)

Uma solução de $K_2Cr_2O_7$.

Em seguida, adiciona-se água ao balão, que é agitado cuidadosamente para dissolver o sólido. Depois de *todo* o sólido estar dissolvido, adiciona-se com muito cuidado mais água até o nível da solução atingir exatamente a marca do balão. Sabendo o volume da solução no balão e a quantidade de composto (o número de mols) dissolvido, calculamos a molaridade utilizando a Equação (4.1). Note que este procedimento não implica o conhecimento da quantidade de água adicionada, desde que o volume final da solução seja conhecido.

O Exemplo 4.7 e o 4.8 ilustram a aplicação das Equações (4.1) e (4.2).

## Exemplo 4.7

Quantos gramas de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) são necessários para preparar 250 mL de uma solução cuja concentração é 2,16 *M*?

***Estratégia*** Quantos mols de $K_2Cr_2O_7$ há em 1 L (ou 1000 mL) de uma solução de 2,16 *M* de $K_2Cr_2O_7$? E em uma solução de 250 mL? Como converter mols em gramas?

***Resolução*** O primeiro passo consiste em determinar o número de mols de $K_2Cr_2O_7$ em 250 mL ou 0,250 L de uma solução de 2,16 *M*. Rearranjando a Equação (4.1) obtemos

$$\text{mols de soluto} = \text{molaridade} \times \text{L sol}$$

Assim,

$$\text{mols de } K_2Cr_2O_7 = \frac{2{,}16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \cancel{\text{L sol}}} \times 0{,}250 \cancel{\text{L sol}}$$
$$= 0{,}540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

A massa molar do $K_2Cr_2O_7$ é 294,2 g; escrevemos então

$$\text{gramas de } K_2Cr_2O_7 \text{ necessários} = 0{,}540 \cancel{\text{mol } K_2Cr_2O_7} \times \frac{294{,}2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \cancel{\text{mol } K_2Cr_2O_7}}$$
$$= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

***Verificação*** Fazendo uma estimativa grosseira, a massa seria dada por [molaridade (mol/L) × volume (L) × massa molar (g/mol)] ou [2 mol/L × 0,25 L × 300 g/mol] = 150 g. Assim, a resposta obtida é razoável.

Problemas semelhantes: 4.65, 4.68.

***Exercício*** Qual é a molaridade de uma solução de etanol ($C_2H_5OH$) que contém 1,77 g de etanol em 85,0 mL de solução?

## Exemplo 4.8

Em um trabalho de bioquímica, um químico precisa adicionar 3,81 g de glicose a uma mistura reacional. Calcule o volume em mililitros da solução 2,53 *M* de glicose que deve ser utilizada.

***Estratégia*** Precisamos determinar primeiro o número de mols contidos em 3,81 g de glicose e depois usar a Equação (4.2) para calcular o volume.

***Solução*** Sabendo a massa molar da glicose, escrevemos

$$3{,}81 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180{,}2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 2{,}114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Observe que adicionamos um dígito ao número de algarismos significativos para o passo intermediário.

A seguir calculamos o volume da solução que contém $2{,}114 \times 10^{-2}$ mol do soluto. Rearranjando a Equação (4.2), temos

$$\begin{aligned} V &= \frac{n}{M} \\ &= \frac{2{,}114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2{,}53 \text{ mol } C_6H_{12}O_6/\text{L sol}} \times \frac{1000 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} \\ &= 8{,}36 \text{ mL sol} \end{aligned}$$

***Verificação*** Um litro da solução contém 2,53 mol de $C_6H_{12}O_6$. Portanto, o número de mols em 8,36 mL ou $8{,}36 \times 10^{-3}$ L é ($2{,}53 \text{ mol} \times 8{,}36 \times 10^{-3}$) ou $2{,}12 \times 10^{-2}$ mol. A pequena diferença é devida a métodos diferentes de arredondamento.

Problema semelhante: 4.67.

***Exercício*** Que volume (em mililitros) de uma solução 0,315 *M* de NaOH contém 6,22 g de NaOH?

## Diluição de soluções

Animação
Preparação de uma solução por diluição

As soluções concentradas são normalmente armazenadas em local apropriado e usadas no laboratório quando necessário. Frequentemente, estas soluções "armazenadas" são diluídas antes de trabalharmos com elas. A ***diluição*** é um *processo de preparação de soluções menos concentradas a partir de outras mais concentradas.*

Suponha que queiramos preparar 1 L de uma solução de 0,400 *M* de $KMnO_4$ a partir de uma solução de 1,00 *M* de $KMnO_4$. Para tal, necessitamos de 0,400 mol de $KMnO_4$. Como há 1,00 mol de $KMnO_4$ em 1 L de uma solução de 1,00 *M* de $KMnO_4$, existe 0,400 mol de $KMnO_4$ em 0,400 L da mesma solução:

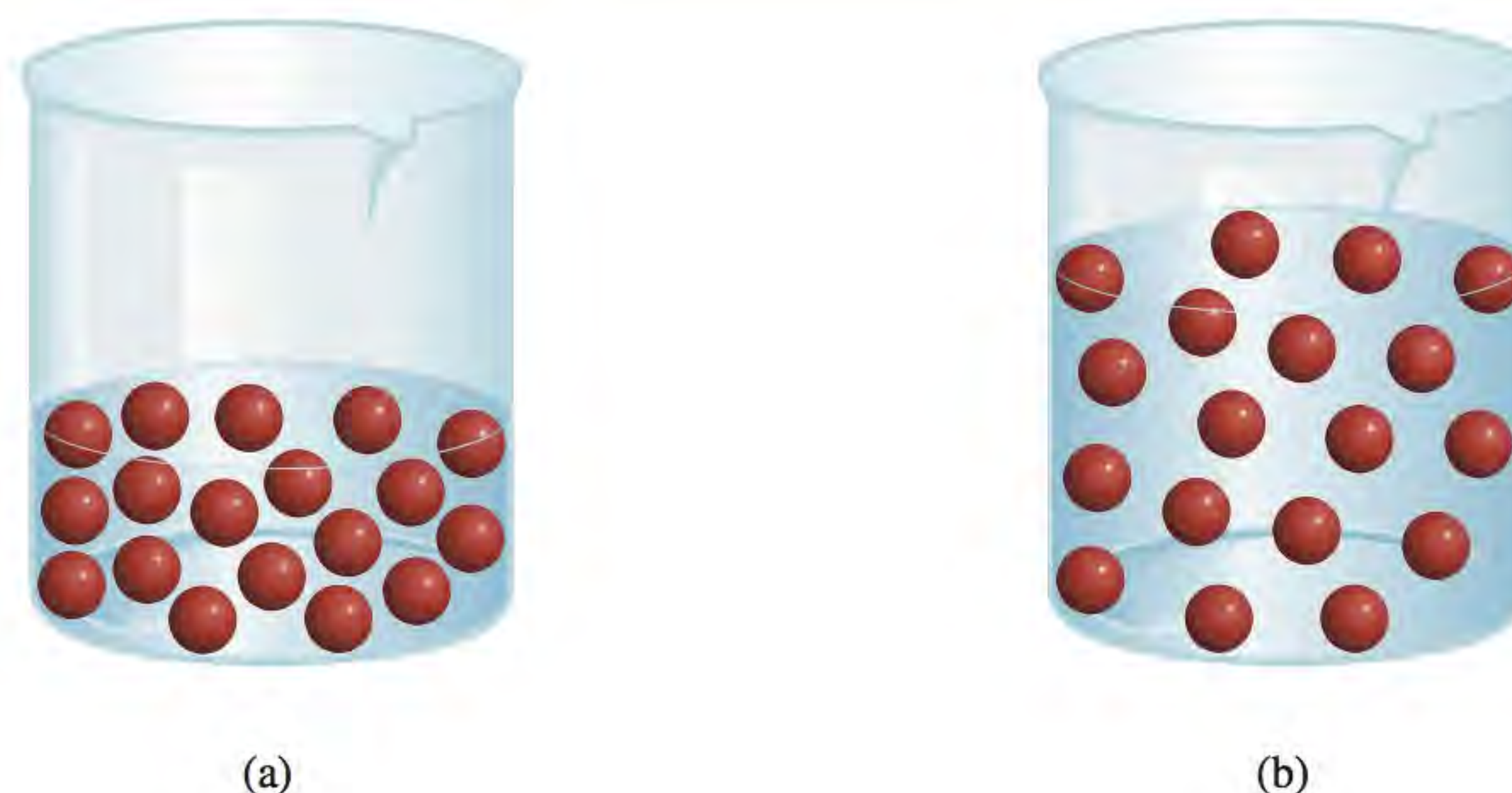
$$\frac{1{,}00 \text{ mol}}{1 \text{ L sol}} = \frac{0{,}400 \text{ mol}}{0{,}400 \text{ L sol}}$$

Assim, precisamos retirar 400 mL da solução de 1,00 *M* de $KMnO_4$ e diluir até 1000 mL adicionando água (em um balão volumétrico de 1 L). Este método nos dá 1 L da solução pretendida de 0,400 *M* de $KMnO_4$.

Ao realizar um processo de diluição, é útil relembrar que, ao adicionar mais solvente a uma determinada quantidade da solução já preparada, se modi-

Duas soluções de $KMnO_4$ com concentrações diferentes.

**Figura 4.19** A diluição de uma solução mais concentrada (a) para uma menos concentrada (b) não muda o número total de partículas de soluto (18).

(a) (b)

fica (diminui) a concentração da solução sem variar o número de mols de soluto presentes na solução (Figura 4.19). Em outras palavras,

mols de soluto antes da diluição = mols de soluto depois da diluição

Como a molaridade é definida como mols de soluto por litro de solução, vemos que o número de mols de soluto é dado por [ver Equação (4.2)]

$$\underbrace{\frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}}}_{M} \times \underbrace{\text{volume de solução (em litros)}}_{V} = \underbrace{\text{mols de soluto}}_{n}$$

ou

$$MV = n$$

Como todo o soluto provém da solução original, concluímos que

$$\underset{\substack{\text{mols de soluto} \\ \text{antes da diluição}}}{M_i V_i} = \underset{\substack{\text{mols de soluto} \\ \text{após a diluição}}}{M_f V_f} \quad (4.3)$$

onde $M_i$ e $M_f$ são as concentrações inicial e final da solução em molaridade e $V_i$ e $V_f$ são os volumes inicial e final da solução, respectivamente. Claro que as unidades de $V_i$ e $V_f$ têm de ser iguais (mL ou L) para que o cálculo esteja correto. Para verificar a razoabilidade dos resultados, temos que ter sempre $M_i > M_f$ e $V_f > V_i$.

Aplicamos a Equação (4.3) no Exemplo 4.9.

## Exemplo 4.9

Descreva como preparar $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução1,75 $M$ de $H_2SO_4$, a partir de uma solução estoque de 8,61 $M$ de $H_2SO_4$.

***Estratégia*** Uma vez que a concentração da solução final é menor que a da solução original, trata-se de um processo de diluição. Lembre-se de que, em uma diluição, a concentração da solução diminui, mas o número de mols do soluto não varia.

***Resolução*** Preparamos os cálculos apresentando os dados:

$$M_i = 8,61\ M \qquad M_f = 1,75\ M$$
$$V_i = ? \qquad V_f = 5,00 \times 10^2\ \text{mL}$$

Substituindo na Equação (4.3)

$$(8{,}61\ M)(V_i) = (1{,}75\ M)(5{,}00 \times 10^2\ \text{mL})$$

$$V_i = \frac{(1{,}75\ M)(5{,}00 \times 10^2\ \text{mL})}{8{,}61\ M}$$

$$= 102\ \text{mL}$$

Temos então que diluir 102 mL da solução 8,61 *M* de $H_2SO_4$ em água suficiente para originar um volume final de $5{,}00 \times 10^2$ mL em um balão volumétrico de 500 mL para obter a concentração desejada.

***Verificação*** Como o volume inicial é menor do que o volume final, a resposta é razoável.

Problemas semelhantes: 4.75, 4.76.

***Exercício*** Como preparar $2{,}00 \times 10^2$ mL de uma solução 0,866 *M* de NaOH, a partir de uma solução estoque 5,07 *M*?

### *Revisão de conceitos*

Qual é a concentração final de uma solução 0,6 *M* NaCl se o seu volume for duplicado e o número de mols do soluto triplicar?

Agora que discutimos a concentração e a diluição das soluções, podemos começar a examinar os aspectos quantitativos de reações em solução aquosa, ou seja, a *estequiometria das soluções*. As Seções 4.6-4.8 focam dois modos de estudar a estequiometria das soluções: análise gravimétrica e titulações. Estas técnicas são ferramentas importantes na análise quantitativa, que consiste na *determinação da quantidade ou concentração de uma substância em uma amostra.*

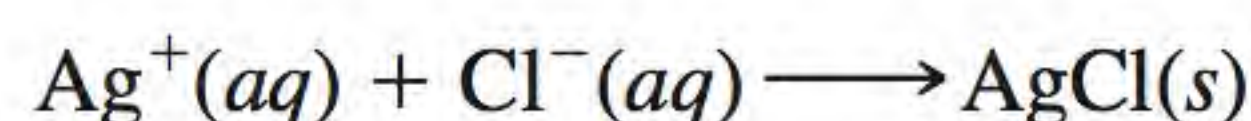
## 4.6 Análise gravimétrica

A ***análise gravimétrica*** é um *procedimento experimental que envolve a medida da massa.* Um dos tipos de experiências de análise gravimétrica envolve a formação, o isolamento e a determinação da massa de um precipitado. Este procedimento é geralmente utilizado em compostos iônicos. Uma amostra de uma substância cuja composição se desconhece é dissolvida em água reagindo com outra substância formando um precipitado. O precipitado é filtrado, seco e pesado. Conhecendo a massa e a fórmula química do precipitado formado, podemos determinar a massa de um determinado componente químico (isto é, do ânion ou do cátion) da amostra original. A partir da massa do componente e da massa da amostra original, conseguimos determinar a composição percentual em massa do componente no composto original.

Uma reação normalmente estudada em análise gravimétrica, pois os reagentes podem ser obtidos no estado puro, é

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq) + AgCl(s)$$

A equação iônica simplificada é

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

O precipitado é cloreto de prata (ver Tabela 4.2). Como exemplo, suponha que queiramos determinar de forma *experimental* a porcentagem em massa de Cl em NaCl. Primeiro, pesaríamos com acurácia uma amostra de NaCl e a dissol-

Este procedimento permite determinar o grau de pureza da amostra de NaCl.

(a) (b) (c)

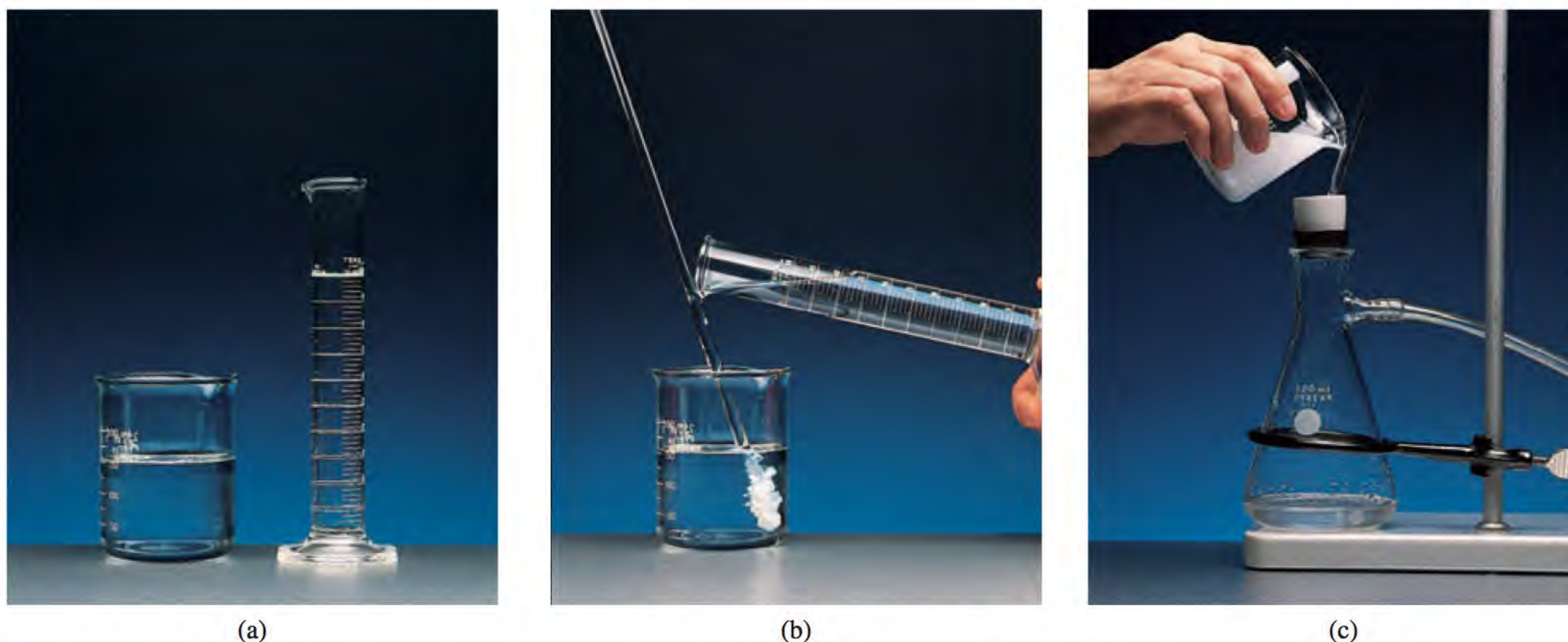



**Figura 4.20** Principais etapas de uma análise gravimétrica. (a) Uma solução contendo uma quantidade conhecida de NaCl num béquer. (b) A precipitação de AgCl por adição de solução de $AgNO_3$ com uma proveta. Nesta reação, o $AgNO_3$ é o reagente em excesso e o NaCl o reagente limitante. (c) A solução contendo o precipitado de AgCl é filtrada com um cadinho de placa sintetizada previamente pesado, que permite a passagem do líquido (mas não do precipitado). O cadinho com o sólido é então removido da montagem, seco numa estufa e pesado novamente. A diferença entre esta massa e a do cadinho vazio é a massa de precipitado de AgCl.

veríamos em água. Em seguida, adicionaríamos uma quantidade suficiente de solução de $AgNO_3$ à solução de NaCl para causar a precipitação de todos os íons $Cl^-$ na solução sob a forma de AgCl. Neste procedimento, o NaCl é o reagente limitante, e o $AgNO_3$, o reagente em excesso. Finalmente, o precipitado de AgCl é separado da solução por filtração e é em seguida seco e pesado. A partir da massa de AgCl podemos calcular a massa de Cl utilizando a porcentagem em massa de Cl em AgCl. Como esta mesma quantidade de Cl estava presente na amostra original de NaCl, conseguimos calcular a porcentagem em massa de Cl em NaCl. A Figura 4.20 apresenta os passos básicos desta experiência.

A análise gravimétrica é uma técnica altamente rigorosa, visto que a massa das amostras pode ser medida com acurácia. Contudo, este método apenas poderá ser aplicado a reações completas ou que tenham um rendimento próximo dos 100%. Assim, se o AgCl fosse ligeiramente solúvel e não insolúvel, não seria possível retirar da solução de NaCl os íons $Cl^-$, e os cálculos subsequentes estariam errados.

O Exemplo 4.10 apresenta os cálculos envolvidos nos ensaios gravimétricos.

## Exemplo 4.10

Uma amostra de 0,5662 g de um composto iônico contendo íons cloreto e um metal desconhecido é dissolvida em água e tratada com excesso de $AgNO_3$. Se a massa do precipitado de AgCl formado for de 1,0882 g, qual é a porcentagem em massa de Cl no composto original?

***Estratégia*** Devemos calcular a porcentagem em massa de Cl em uma amostra desconhecida, que é dada por

$$\%\text{Cl} = \frac{\text{massa de Cl}}{0{,}5662 \text{ g amostra}} \times 100\%$$

A única fonte de íons $Cl^-$ é o composto original. Estes íons cloreto farão parte do precipitado de AgCl. É possível calcular a massa dos íons $Cl^-$ conhecendo a porcentagem em massa de Cl no AgCl?

***Resolução*** As massas molares do Cl e do $AgNO_3$ são 35,45 g e 143,4 g, respectivamente. Portanto, a porcentagem em massa do Cl no AgCl é dada por

$$\begin{aligned}\%\text{Cl} &= \frac{35{,}45 \text{ g Cl}}{143{,}4 \text{ g AgCl}} \times 100\% \\ &= 24{,}72\%\end{aligned}$$

Em seguida, vamos determinar a massa de Cl em 1,0882 g de AgCl. Para isso, vamos representar 24,72 % por 0,2472 e escrever

$$\begin{aligned}\text{massa de Cl} &= 0{,}2472 \times 1{,}0882 \text{ g} \\ &= 0{,}2690 \text{ g}\end{aligned}$$

Visto que o composto original contém a mesma quantidade de íons $Cl^-$, a porcentagem em massa de Cl no composto é

$$\begin{aligned}\%\text{Cl} &= \frac{0{,}2690 \text{ g}}{0{,}5662 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 47{,}51\%\end{aligned}$$

***Verificação*** AgCl tem cerca de 25% de cloreto em massa, então, aproximadamente 1 g de precipitado de AgCl que se formou corresponde a cerca de 0,25 g de cloreto, que é um pouco menos do que metade da massa da amostra original. Logo, a porcentagem calculada de cloreto de 47,51 é razoável.

Problema semelhante: 4.82.

***Exercício*** Uma amostra de 0,3220 g de um composto iônico contendo íons brometo ($Br^-$) é dissolvida em água e tratada com excesso de $AgNO_3$. Se a massa do precipitado de AgBr formado for de 0,6964 g, qual é a porcentagem de massa de Br no composto original?

Note que a análise gravimétrica não estabelece a identidade completa do componente desconhecido. Assim, no Exemplo 4.10 não podemos saber de que cátion se trata. No entanto, o conhecimento da porcentagem em massa de Cl ajuda-nos a restringir as possibilidades. Como não há dois compostos contendo o mesmo ânion (ou cátion) que tenham a mesma composição percentual em massa, a comparação da porcentagem em massa, obtida por análise gravimétrica com a calculada para uma série de compostos conhecidos, revela a identidade do componente desconhecido.

### Revisão de conceitos

Calcule a massa de AgBr formada se uma solução contendo 6,00 g de KBr for tratada com um excesso de $AgNO_3$.

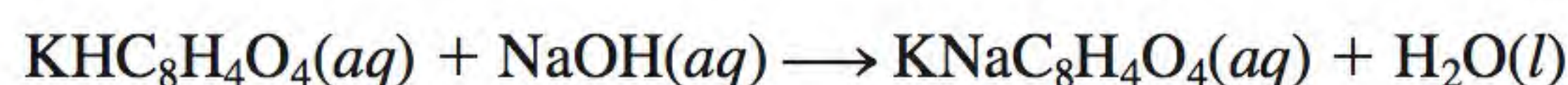
## 4.7 Titulações ácido-base

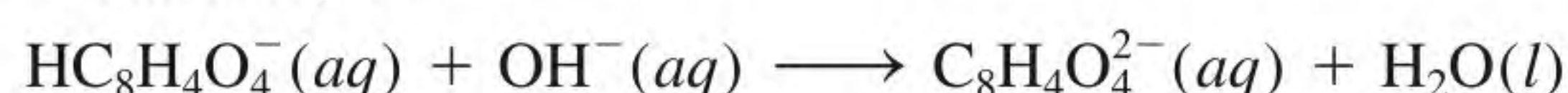
Estudos quantitativos de reações de neutralização ácido-base são geralmente feitos usando uma técnica conhecida como titulação. Na **titulação**, uma *solução de concentração conhecida com acurácia*, denominada solução padrão, *é adicionada gradualmente a outra solução de concentração desconhecida, até que a reação química entre as duas soluções esteja completa.* Se conhecermos os volumes da solução padrão e da solução desconhecida usados na titulação, junto com a concentração da solução padrão, conseguimos calcular a concentração da solução desconhecida.

Hidrogenoftalato de potássio (KHP).

KHP é um ácido fraco.

O hidróxido de sódio é uma das bases mais utilizadas em laboratório. No entanto, é difícil obter hidróxido de sódio sólido em uma forma pura devido à sua tendência de absorver umidade do ar e, quando em solução, de reagir facilmente com o dióxido de carbono. Por estas razões, a solução de hidróxido de sódio deverá ser *padronizada* antes de ser utilizada em trabalhos analíticos acurados. Podemos padronizar a solução de hidróxido de sódio por titulação com uma solução de um ácido de concentração conhecida com acurácia. O ácido normalmente escolhido para esta tarefa é um ácido monoprótico com nome de hidrogenoftalato de potássio (KHP), cuja fórmula molecular é $KHC_8H_4O_4$ (massa molar = 204,2 g). O KHP é um sólido branco, solúvel, comercializado em uma forma altamente pura. A reação entre o KHP e o hidróxido de sódio é

$$KHC_8H_4O_4(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow KNaC_8H_4O_4(aq) + H_2O(l)$$

e a equação iônica líquida é

$$HC_8H_4O_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_8H_4O_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

O procedimento para a titulação é apresentado na Figura 4.21. Primeiro uma quantidade conhecida de KHP é transferida para um erlenmeyer e é adicionada uma dada quantidade de água destilada para completar o volume de solução pretendida. Em seguida, uma solução de NaOH contida em uma bureta é cuidadosamente adicionada à solução de KHP até que se atinja o ***ponto de equivalência***, ou seja, *o ponto no qual o ácido reagiu completamente com a base, neutralizando-a.* O ponto de equivalência é normalmente detectado por uma variação brusca de cor de um indicador que foi inicialmente adicionado à solução ácida. Em titulações ácido-base, os ***indicadores*** são *substâncias que apresentam cores bem distintas em meio ácido e básico*. Um dos indicadores mais usados é a fenolftaleína, que é incolor em soluções ácidas e neutras e carmim em soluções básicas. No ponto de equivalência, todo o KHP presente foi neutralizado pelo NaOH adicionado e a solução ainda é incolor. No entanto, se adicionarmos mais uma gota de solução de NaOH da bureta, a solução se tornará imediatamente carmim, visto que a solução agora está básica. O Exemplo 4.11 apresenta esta titulação.

(a)

(b)

**Figura 4.21** (a) Aparato para uma titulação ácido-base. Uma solução de NaOH é adicionada de uma bureta para uma solução de KHP contida em um erlenmeyer. (b) Quando é atingido o ponto de equivalência, observa-se o aparecimento de uma cor carmim na solução. Nesta figura, a cor foi intensificada para melhor visualização.

## Exemplo 4.11

Em uma titulação, um aluno verifica que são necessários 23,48 mL de uma solução de NaOH para neutralizar 0,5468 g de KHP. Qual é a concentração (em molaridade) da solução de NaOH?

***Estratégia*** Pretendemos determinar a molaridade da solução de NaOH. Qual é a definição de molaridade?

$$\text{molaridade do NaOH} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L sol}}$$

necessário determinar (mol NaOH); queremos calcular (molaridade do NaOH); dado (L sol)

O volume da solução de NaOH é dado no enunciado do problema. Portanto, precisamos conhecer o número de mols de NaOH para determinar a molaridade. Pela equação balanceada da reação entre o KHP e o NaOH apresentada anteriormente, vemos que 1 mol de KHP neutraliza 1 mol de NaOH. Quantos mols de KHP há em 0,5468 g de KHP?

***Resolução*** Calculamos em primeiro lugar o número de mols de KHP consumidos na titulação:

$$\text{mols de KHP} = 0{,}5468 \text{ g KHP} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{204{,}2 \text{ g KHP}} = 2{,}678 \times 10^{-3} \text{ mol KHP}$$

Lembre-se de que o KHP é $KHC_8H_4O_4$.

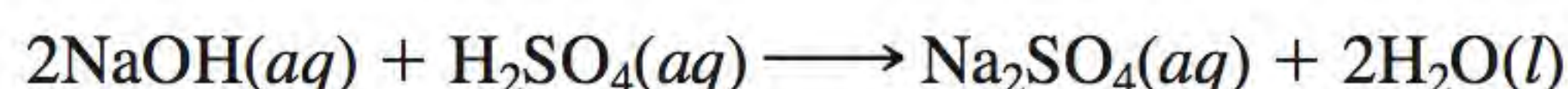
Visto que 1 mol KHP ≏ 1 mol de NaOH, tem de haver $2{,}678 \times 10^{-3}$ mols de NaOH em 23,48 mL de solução de NaOH. Finalmente, calculamos o número de mols de NaOH em 1 L de solução, ou seja, a molaridade, do seguinte modo:

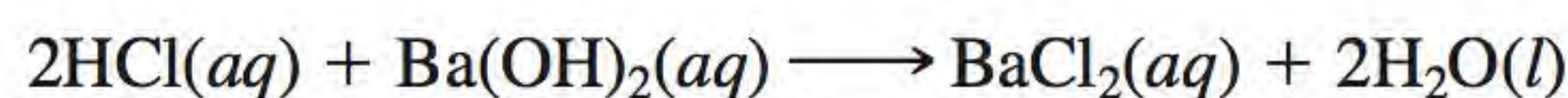
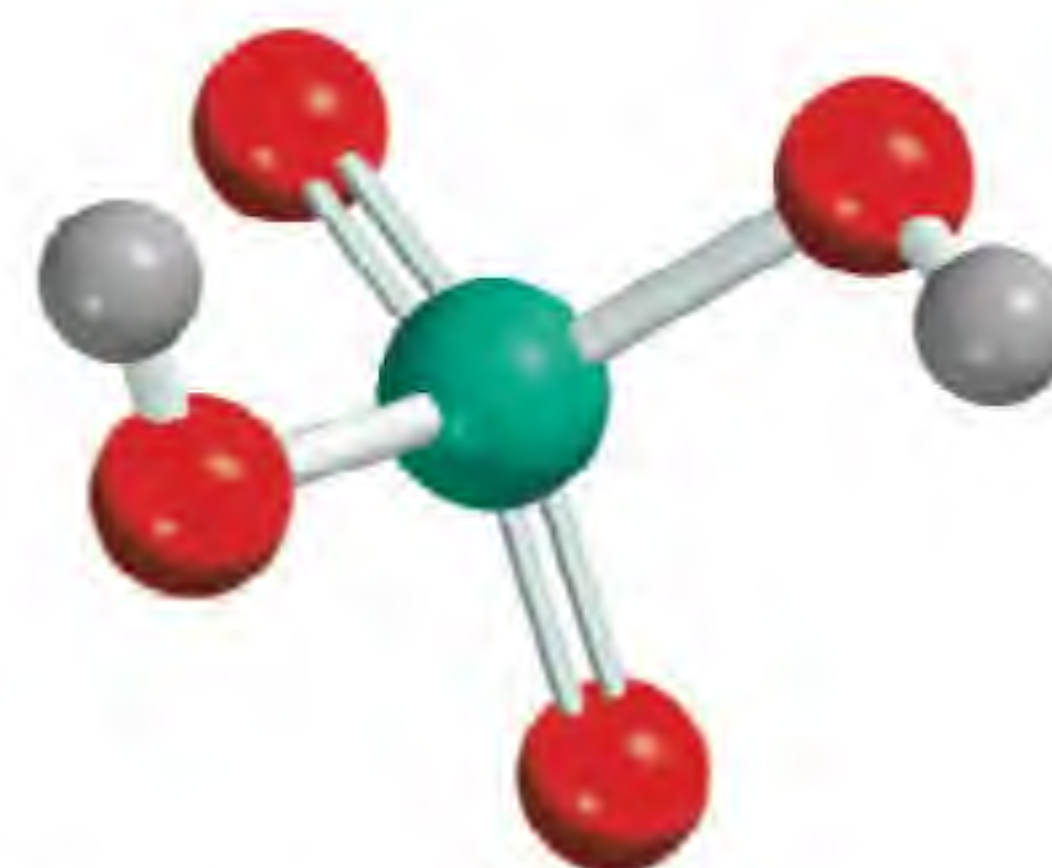
$$\text{molaridade da solução NaOH} = \frac{2{,}678 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{23{,}48 \text{ mL sol}} \times \frac{1000 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} = 0{,}1141 \text{ mol NaOH/1 L sol} = 0{,}1141\ M$$

Problemas semelhantes: 4.89, 4.90.

***Exercício*** Quantos gramas de KHP são necessários para neutralizar 18,64 mL de uma solução 0,1004 *M* de NaOH?

A reação de neutralização entre o NaOH e o KHP é um dos tipos mais simples de neutralização ácido-base conhecidos. Suponha agora que, em vez de KHP, queremos utilizar na titulação um ácido diprótico, por exemplo, o $H_2SO_4$. A reação é representada por

$$2NaOH(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

Visto que 2 mols de NaOH ≏ 1 mol de $H_2SO_4$, necessitamos do dobro da quantidade de NaOH para reagir completamente com uma solução de $H_2SO_4$, cuja concentração molar e volume sejam *iguais* aos de um ácido monoprótico como o HCl. Por outro lado, necessitamos do dobro da quantidade de HCl para neutralizar uma solução de $Ba(OH)_2$ com concentração e volume iguais aos de uma solução de NaOH, visto que 1 mol de $Ba(OH)_2$ produz 2 mols de íons $OH^-$:

$$2HCl(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Em cálculos envolvendo titulações ácido-base, independentemente do ácido ou base envolvidos na reação, lembre-se de que o número total de mols de íons $H^+$ que reagiu no ponto de equivalência tem de ser igual ao número de mols de íons $OH^-$ que também reagiu.

$H_2SO_4$ tem dois prótons ionizáveis.

O Exemplo 4.12 ilustra a titulação de uma solução de NaOH com um ácido diprótico.

## Exemplo 4.12

Quantos mililitros (mL) de uma solução 0,610 *M* de NaOH são necessários para neutralizar 20,0 mL de uma solução 0,245 *M* de $H_2SO_4$?

***Estratégia*** Queremos calcular o volume de solução de NaOH. Pela definição de molaridade [ver Equação (4.1)], escrevemos

$$\text{L de solução} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{molaridade}}$$

necessário determinar (mol NaOH); queremos calcular (L de solução); dado (molaridade)

Pela observação da reação de neutralização referida anteriormente, vemos que 1 mol de $H_2SO_4$ neutraliza 2 mols de NaOH. Quantos mols de $H_2SO_4$ há em 20,0 mL de uma solução 0,245 *M* de $H_2SO_4$? Quantos mols de NaOH serão neutralizados por esta quantidade de $H_2SO_4$?

***Resolução*** Primeiro calculamos o número de mols de $H_2SO_4$ em 20,0 mL de solução:

$$\text{mols de } H_2SO_4 = \frac{0{,}245 \text{ mol } H_2SO_4}{1000 \cancel{\text{mL sol}}} \times 20{,}0 \cancel{\text{mL sol}}$$
$$= 4{,}90 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2SO_4$$

Pela estequiometria vemos que 1 mol de $H_2SO_4 \simeq$ 2 mols NaOH. Portanto, o número de mols de NaOH que reagiu é $2 \times 4{,}90 \times 10^{-3}$ mol, ou seja, $9{,}80 \times 10^{-3}$ mol. A partir da definição de molaridade [ver Equação (4.1)], temos

$$\text{litros de solução} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{molaridade}}$$

ou

$$\text{volume de NaOH} = \frac{9{,}80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0{,}610 \text{ mol/L sol}}$$
$$= 0{,}0161 \text{ L ou } 16{,}1 \text{ mL}$$

Problemas semelhantes: 4.91(b), (c).

***Exercício*** Quantos mililitros de uma solução 1,28 *M* de $H_2SO_4$ são necessários para neutralizar 60,2 mL de uma solução 0,427 *M* de KOH?

### *Revisão de conceitos*

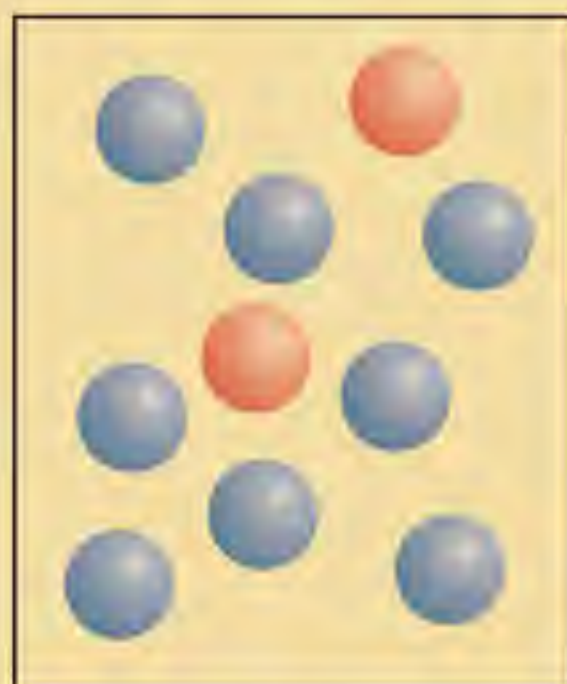
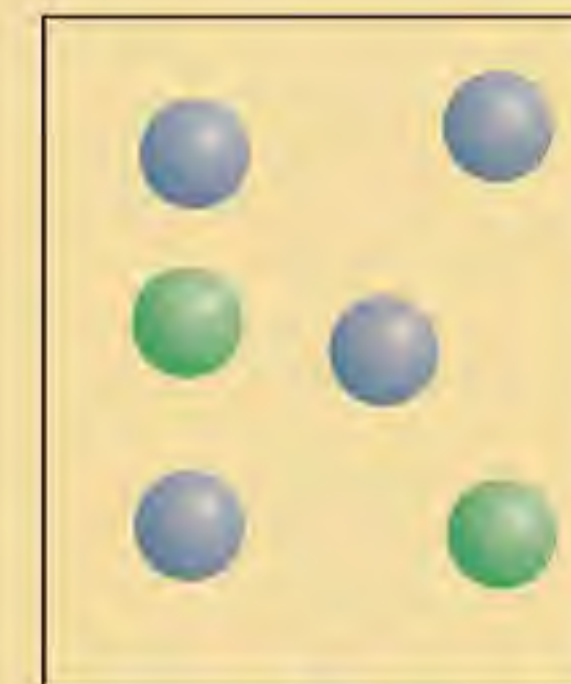
Inicialmente, foi misturada uma solução de NaOH com uma solução ácida mostrada em (a). Qual dos diagramas (b) a (d) corresponde a um dos seguintes ácidos: HCl, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$? Códigos de cor: Esferas azuis (íons $OH^-$); esferas vermelhas (moléculas de ácido); esferas verdes (ânions dos ácidos). Suponha que todas as reações de neutralização ácido-base se completam.

(a) (b) (c) (d)

**Figura 4.22** Da esquerda para a direita: soluções contendo os íons $MnO_4^-$, $Mn^{2+}$, $Cr_2O_7^{2-}$ e $Cr^{3+}$.

## 4.8 Titulações redox

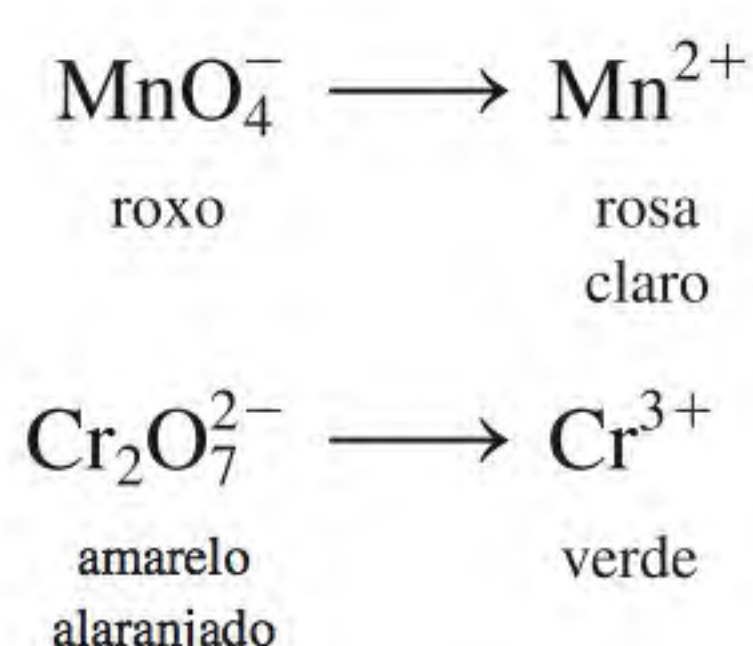
Como referido anteriormente, as reações redox envolvem a transferência de elétrons e as reações ácido-base envolvem a transferência de prótons. Assim como um ácido pode ser titulado com uma base, um agente oxidante também pode ser titulado por um agente redutor usando um procedimento semelhante. Podemos, por exemplo, adicionar cuidadosamente uma solução contendo um agente oxidante a uma solução contendo um agente redutor. *O ponto de equivalência* é alcançado quando o agente redutor for completamente oxidado pelo agente oxidante.

Como nas titulações ácido-base, as titulações redox requerem normalmente um indicador que deverá mudar claramente de cor. Na presença de uma grande quantidade de agente redutor, a cor do indicador será a característica da sua forma reduzida. O indicador assume a cor da sua forma oxidada quando se encontra em um meio oxidante. Perto do ponto de equivalência vai ocorrer uma variação brusca na cor do indicador quando este muda de uma forma para outra, de modo que o ponto de equivalência pode ser facilmente detectado.

Os indicadores redox não são tão comuns como os indicadores ácido-base.

Dois agentes oxidantes comuns são o permanganato de potássio ($KMnO_4$) e o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Como se pode observar na Figura 4.22, as cores dos ânions dicromato e permanganato são muito diferentes das das espécies reduzidas:

$$\underset{\text{roxo}}{MnO_4^-} \longrightarrow \underset{\text{rosa claro}}{Mn^{2+}}$$

$$\underset{\text{amarelo alaranjado}}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{verde}}{Cr^{3+}}$$

Assim, estes agentes oxidantes podem ser eles próprios usados como indicadores *internos* em titulações redox, visto que têm cores muito distintas nas formas oxidadas e reduzidas.

As titulações redox envolvem o mesmo tipo de cálculos (baseados no método do mol) das neutralizações ácido-base. A diferença está nas equações e na estequiometria, que tendem a ser mais complexas para as reações redox. O exemplo seguinte apresenta uma titulação redox.

Adição de uma solução de $KMnO_4$ de uma bureta a uma solução de $FeSO_4$.

### Exemplo 4.13

Um volume de 16,42 mL de uma solução 0,1327 *M* de $KMnO_4$ é necessário para oxidar 25,0 mL de uma solução de $FeSO_4$ em meio ácido. Qual é a concentração em molaridade da solução de $FeSO_4$? A equação iônica simplificada é:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

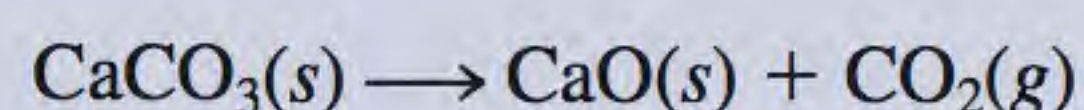
(*Continua*)

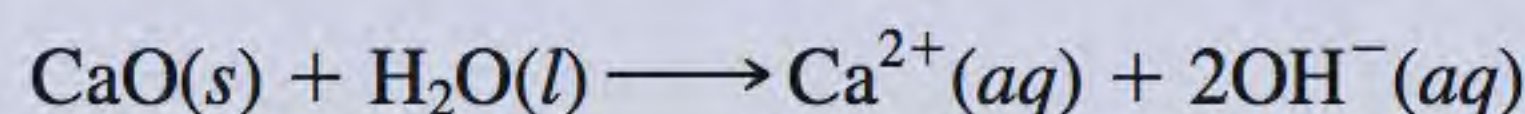
QUÍMICA EM AÇÃO

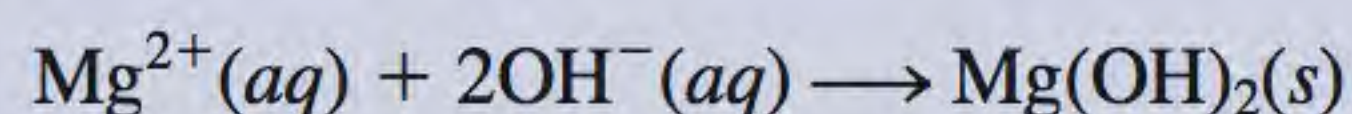
## Um metal extraído do mar

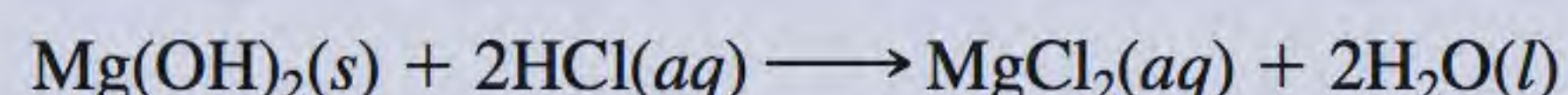
O magnésio é um metal leve e valioso utilizado como material estrutural e em ligas, baterias e síntese química. Apesar de ser abundante na crosta terrestre, é mais barato retirá-lo do mar. O magnésio é o segundo cátion mais abundante no mar (depois do sódio); há cerca de 1,3 g de magnésio por quilograma de água do mar. O processo de obtenção do magnésio a partir da água do mar emprega os três tipos de reações estudados neste capítulo: reações de precipitação, ácido-base e redox.

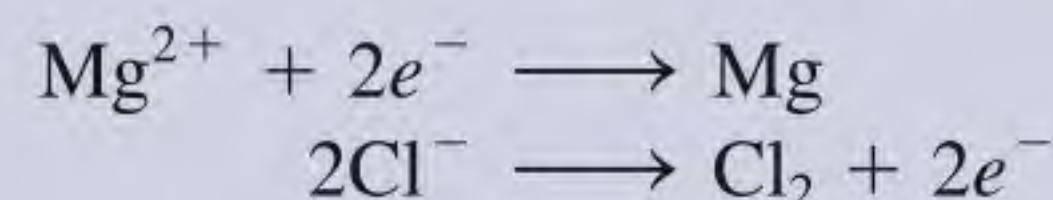
No primeiro passo da extração do magnésio, o calcário ($CaCO_3$) é aquecido a altas temperaturas para originar cal viva ou óxido de cálcio (CaO):

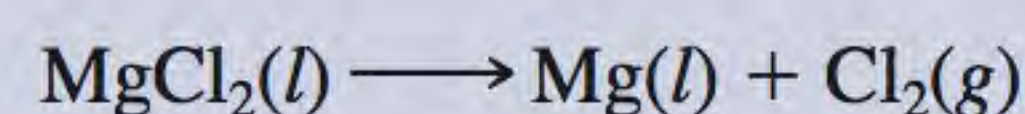
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Quando o óxido de cálcio é tratado com água do mar, ele forma hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$], que é levemente solúvel e se ioniza originando íons $Ca^{2+}$ e $OH^-$:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

O excesso de hidróxido provoca a precipitação do hidróxido de magnésio, que é muito menos solúvel:

$$Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

O hidróxido de magnésio sólido é então filtrado e, por reação com ácido clorídrico, forma cloreto de magnésio ($MgCl_2$):

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Após a evaporação da água, o cloreto de magnésio sólido é fundido em uma cuba de aço. O cloreto de magnésio fundido contém os íons $Mg^{2+}$ e $Cl^-$. Em um processo denominado *eletrólise*, uma corrente elétrica passa através de uma célula para reduzir os íons $Mg^{2+}$ e oxidar os íons $Cl^-$. As semirreações são:

$$\begin{aligned} Mg^{2+} + 2e^- &\longrightarrow Mg \\ 2Cl^- &\longrightarrow Cl_2 + 2e^- \end{aligned}$$

A reação resultante é:

$$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

É assim que o magnésio metálico é produzido. O cloro gasoso formado pode ser convertido em ácido clorídrico e reciclado no processo.

O hidróxido de magnésio é obtido a partir da água do mar em tanques fundos na Dow Chemical Company em Freeport, no Texas.

(*Continução*)

***Estratégia*** Queremos calcular a molaridade da solução de $FeSO_4$. Segundo a definição de molaridade

$$\text{molaridade de } FeSO_4 = \frac{\text{mol } FeSO_4}{\text{L sol}}$$

queremos calcular; necessário determinar; dado

O volume da solução de $FeSO_4$ é dado no enunciado do problema. Logo, necessitamos saber o número de mols de $FeSO_4$ para calcular o valor da molaridade. A partir da equação iônica simplificada, qual é a estequiometria entre $Fe^{2+}$ e $MnO_4^-$? Quantos mols de $KMnO_4$ há em 16,42 mL da solução 0,1327 *M* de $KMnO_4$?

***Resolução*** O número de mols de $KMnO_4$ em 16,42 mL da solução é dado por

$$\text{mols de KMnO}_4 = \frac{0{,}1327 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \cancel{\text{mL sol}}} \times 16{,}42 \cancel{\text{mL}}$$
$$= 2{,}179 \times 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4$$

A partir da equação iônica simplificada sabemos que 5 mols $Fe^{2+} \simeq$ 1 mol $MnO_4^-$. Portanto, o número de mols de $FeSO_4$ oxidado é

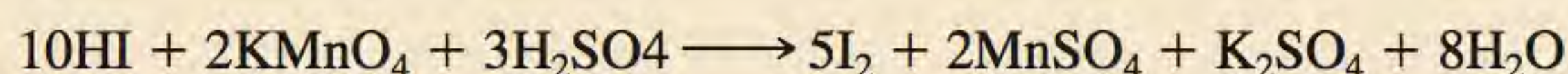
$$\text{mols de FeSO}_4 = 2{,}179 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol KMnO}_4} \times \frac{5 \text{ mol FeSO}_4}{1 \cancel{\text{mol KMnO}_4}}$$
$$= 1{,}090 \times 10^{-2} \text{ mol FeSO}_4$$

A concentração da solução de $FeSO_4$ em mols de $FeSO_4$ por litro de solução é

$$\text{molaridade de FeSO}_4 = \frac{\text{mol FeSO}_4}{\text{L sol}}$$
$$= \frac{1{,}090 \times 10^{-2} \text{ mol FeSO}_4}{25{,}00 \cancel{\text{mL sol}}} \times \frac{1000 \cancel{\text{mL sol}}}{1 \text{ L sol}}$$
$$= 0{,}4360\ M$$

Problemas semelhantes: 4.95, 4.96.

***Exercício*** Quantos mililitros de uma solução 0,206 *M* de HI são necessários para reduzir 22,5 mL de uma solução 0,374 *M* de $KMnO_4$ de acordo com a seguinte equação:

$$10HI + 2KMnO_4 + 3H_2SO4 \longrightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

O texto *Química em Ação* na página 156 descreve um processo industrial que envolve as reações estudadas neste capítulo.

## Equações-chave

| | |
|---|---|
| $\text{molaridade} = \dfrac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}}$ (4.1) | Cálculo da molaridade |
| $M = \dfrac{n}{V}$ (4.2) | Cálculo da molaridade |
| $M_iV_i = M_fV_f$ (4.3) | Diluição de soluções |

## Resumo de fatos e conceitos

1. As soluções aquosas são condutoras de eletricidade se os solutos forem eletrólitos. Se os solutos forem não eletrólitos, as soluções não conduzem eletricidade.
2. As três principais categorias de reações químicas que ocorrem em solução aquosa são as reações de precipitação, reações ácido-base e reações de oxidação-redução.
3. A partir das regras de solubilidade de compostos iônicos, é possível prever se em uma reação se formará um precipitado.
4. Os ácidos de Arrhenius ionizam-se em água para dar íons $H^+$, e as bases ionizam-se em água para dar íons $OH^-$. Os ácidos de Brønsted doam prótons e as bases de Brønsted aceitam prótons.

5. A reação de um ácido com uma base é denominada neutralização.
6. Nas reações redox, a oxidação e a redução ocorrem sempre simultaneamente. A oxidação caracteriza-se por uma perda de elétrons, e a redução, por um ganho de elétrons.
7. Os números de oxidação ajudam a acompanhar a distribuição das cargas e são atribuídos a todos os átomos em um composto ou íon de acordo com um conjunto específico de regras. A oxidação é definida como um aumento do número de oxidação; a redução é definida como uma diminuição do número de oxidação.
8. Muitas reações redox podem ser classificadas como reações de combinação, de decomposição, de combustão, de deslocamento ou de desproporcionamento.
9. A concentração de uma solução é a quantidade de soluto presente em uma determinada quantidade de solução. A molaridade exprime a concentração como o número de mols de soluto em 1 L de solução.
10. Ao adicionar um solvente a uma solução, processo conhecido por diluição, diminui-se a concentração (molaridade) da solução sem variar o número de mols de soluto presente na solução.
11. A análise gravimétrica é uma técnica que permite determinar a identidade de um composto e/ou a concentração de uma solução por medição de massa. Experimentos gravimétricos envolvem frequentemente reações de precipitação.
12. Nas titulações ácido-base, uma solução de concentração conhecida (por exemplo, uma base) é adicionada gradualmente a uma solução de concentração desconhecida (por exemplo, um ácido) com o objetivo de determinar a concentração desconhecida. O ponto no qual a reação de titulação estiver completa, quando há alteração na cor do indicador, é denominado ponto de equivalência.
13. As titulações redox são idênticas às titulações ácido-base. O ponto no qual a reação de oxidação-redução está completa designa-se por ponto de equivalência.

## Palavras-chave

Ácido de Brønsted, p. 127
Ácido diprótico, p. 128
Ácido monoprótico, p. 128
Ácido triprótico, p. 128
Agente oxidante, p. 134
Agente redutor, p. 134
Análise gravimétrica, p. 149
Análise quantitativa, p. 149
Base de Brønsted, p. 127
Concentração de uma solução, p. 145
Concentração molar, p. 145
Diluição, p. 147
Eletrólito, p. 119
Equação iônica simplificada, p. 124
Equação iônica, p. 124
Equação molecular, p. 123
Estado de oxidação, p. 135
Hidratação, p. 120
Indicador, p. 152
Íon espectador, p. 124
Íon hidrônio, p. 128
Molaridade (*M*), p. 145
Não eletrólito, p. 119
Número de oxidação, p. 135
Ponto de equivalência, p. 152
Precipitado, p. 121
Reação de combinação, p. 137
Reação de decomposição, p. 139
Reação de deslocamento, p. 139
Reação de desproporcionamento, p. 142
Reação de neutralização, p. 130
Reação de oxidação-redução, p. 132
Reação de oxidação, p. 133
Reação de precipitação, p. 121
Reação de redução, p. 133
Reação redox, p. 132
Reação reversível, p. 121
Sal, p. 130
Semirreação, p. 133
Série de atividades, p. 140
Solubilidade, p. 122
Solução aquosa, p. 119
Solução padrão, p. 151
Soluto, p. 119
Titulação, p. 151

## Questões e problemas

### Propriedades de soluções aquosas

***Questões de Revisão***

**4.1** Defina soluto, solvente e solução descrevendo o processo de dissolução de um sólido em um líquido.

**4.2** Indique a diferença entre um eletrólito e um não eletrólito e entre eletrólito fraco e eletrólito forte.

**4.3** Descreva o processo de hidratação. Quais são as propriedades da água que permitem que as suas moléculas interajam com outros íons em solução?

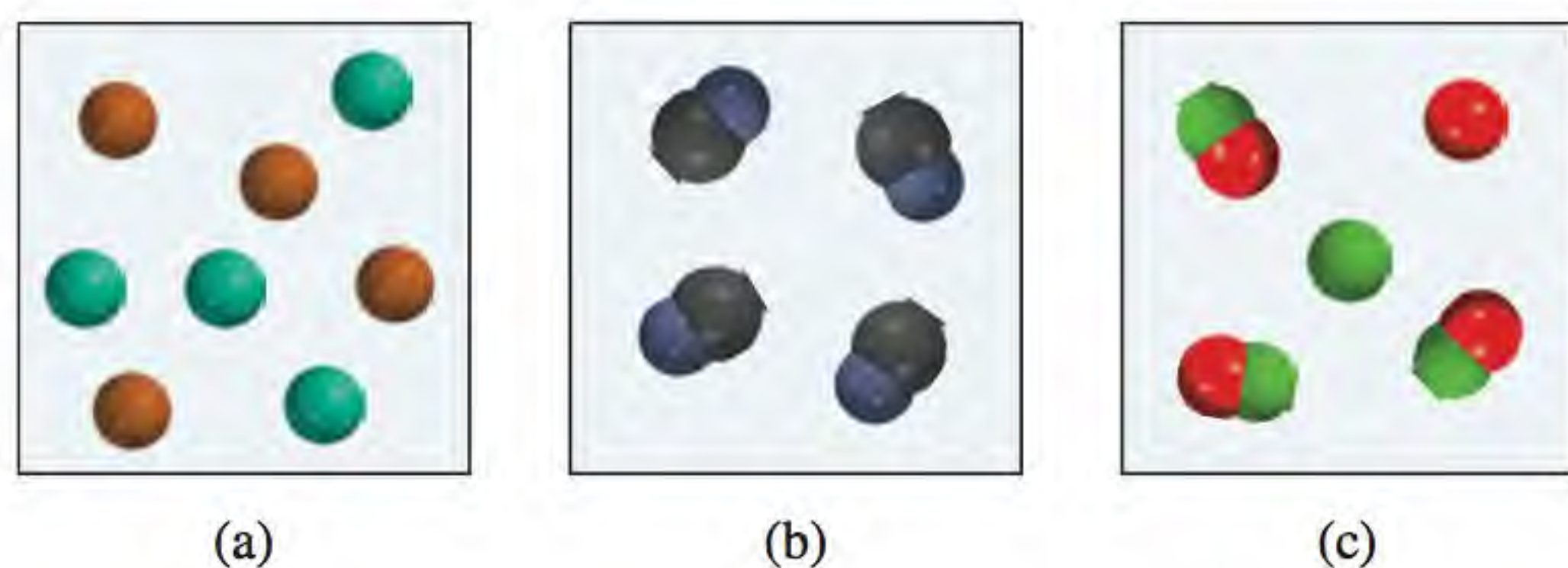
**4.4** Indique a diferença entre os símbolos a seguir usados em equações químicas: $\longrightarrow$ e $\rightleftharpoons$?

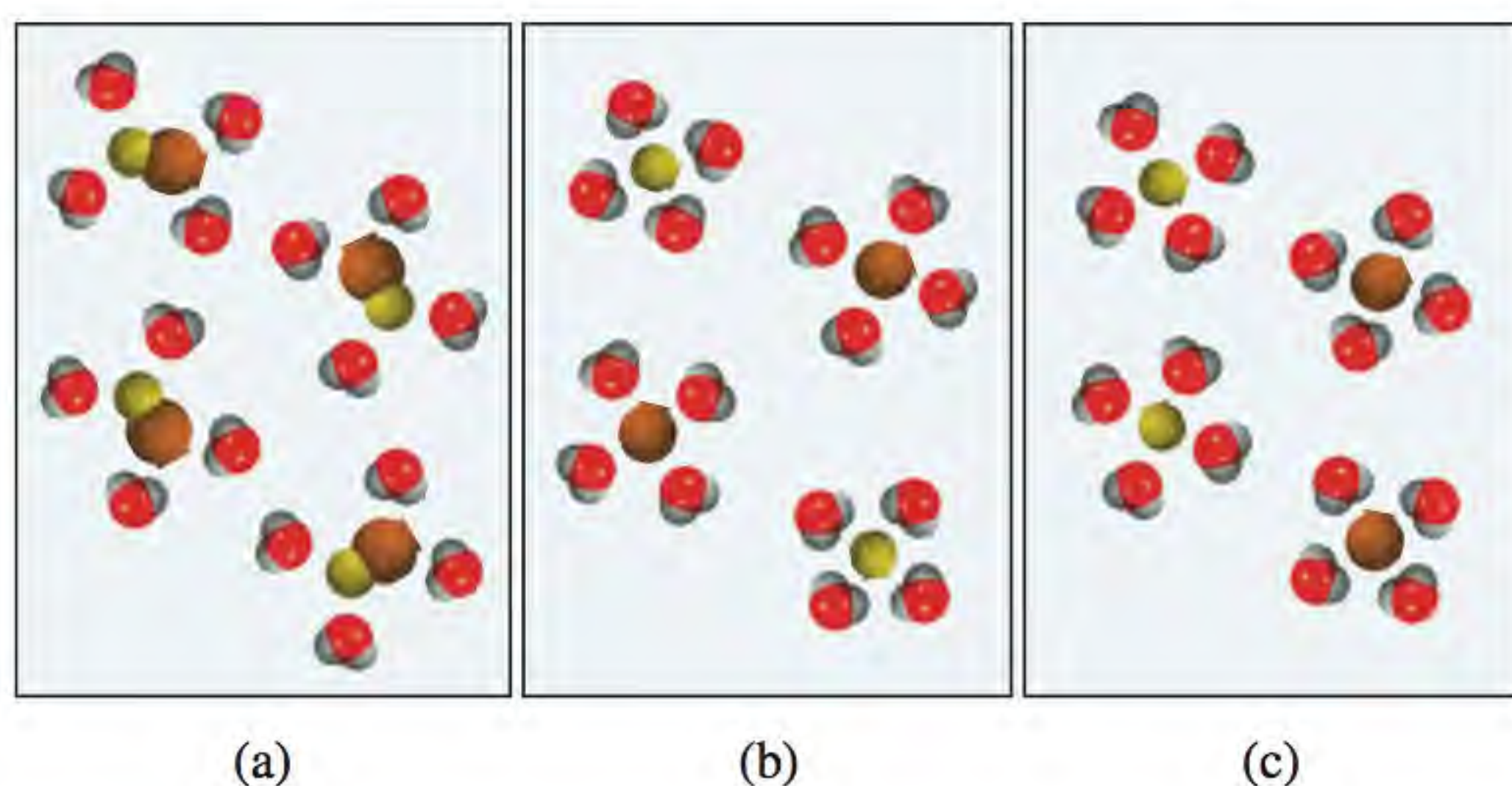
**4.5** A água, como se sabe, é um eletrólito extremamente fraco, logo, não conduz eletricidade. Por que somos então avisados com frequência para não utilizar aparelhos elétricos quando temos as mãos molhadas?

**4.6** O sulfato de sódio ($Na_2SO_4$) é um eletrólito forte. Quais são as espécies realmente presentes em $Na_2SO_4(aq)$?

### *Problemas*

**4.7** No diagrama seguinte estão representadas soluções aquosas de três compostos. Identifique qual delas é um não eletrólito, um eletrólito fraco e um eletrólito forte.

(a) (b) (c)

**4.8** Dos diagramas seguintes qual é o que melhor representa a hidratação do NaCl quando dissolvido em água? Note que o íon $Cl^-$ é maior do que o íon $Na^+$.

(a) (b) (c)

**4.9** Classifique cada uma das substâncias seguintes como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não eletrólito: (a) $H_2O$, (b) KCl, (c) $HNO_3$, (d) $CH_3COOH$, (e) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

**4.10** Identifique cada uma das substâncias seguintes como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não eletrólito: (a) $Ba(NO_3)_2$, (b) Ne, (c) $NH_3$, (d) NaOH.

**4.11** A passagem de eletricidade através de uma solução eletrolítica é causada pelo movimento (a) apenas dos elétrons, (b) apenas dos cátions, (c) apenas dos ânions, (d) dos cátions e dos ânions.

**4.12** Indique e explique quais dos seguintes sistemas são condutores de eletricidade: (a) NaCl sólido, (b) NaCl fundido, (c) solução aquosa de NaCl.

**4.13** É dado um composto X solúvel em água. Descreva como determinar se ele é um eletrólito ou um não eletrólito. Se ele fosse um eletrólito, como determinar se ele é forte ou fraco?

**4.14** Explique por que uma solução de HCl em benzeno não conduz eletricidade mas conduz em água.

## Reações de precipitação

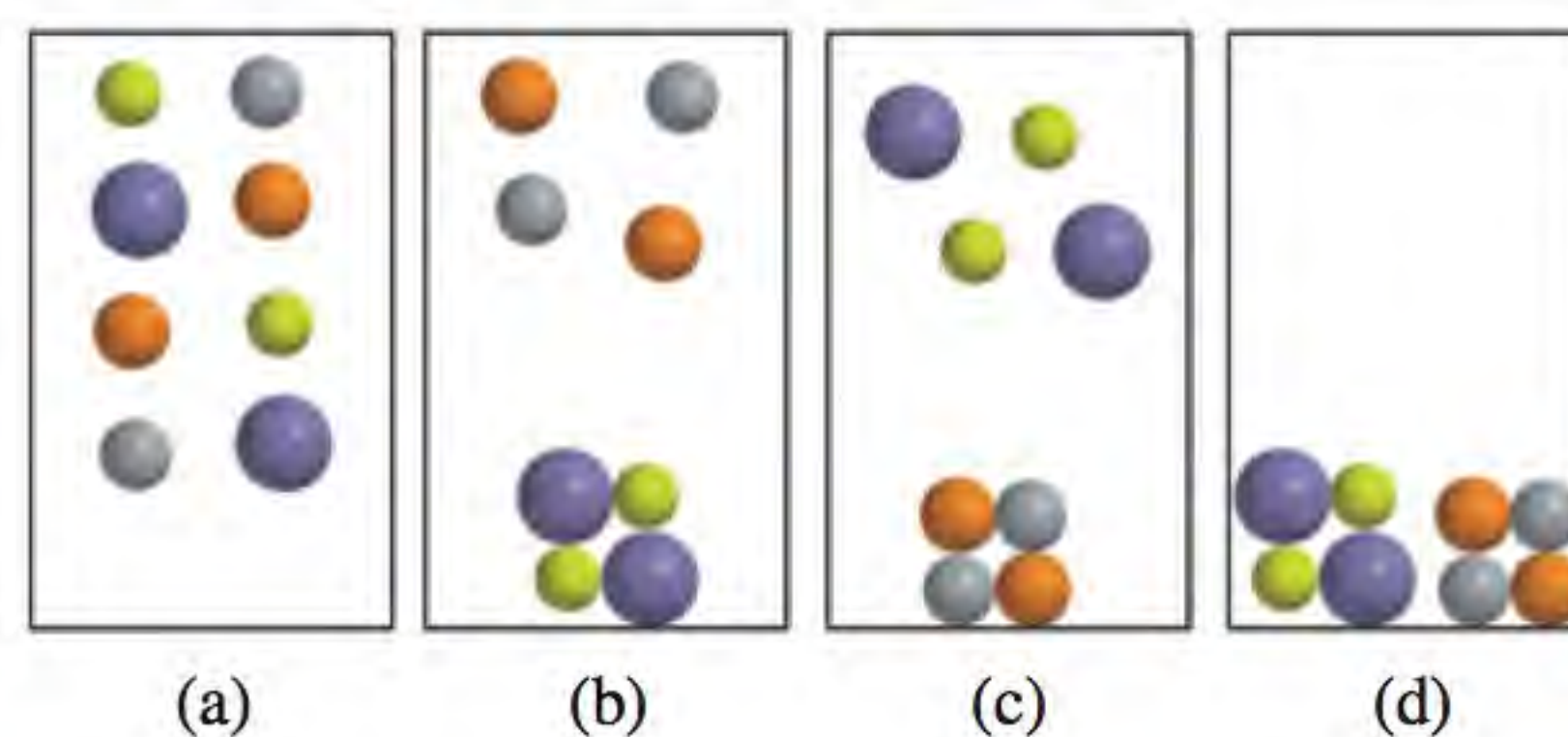
### *Questões de revisão*

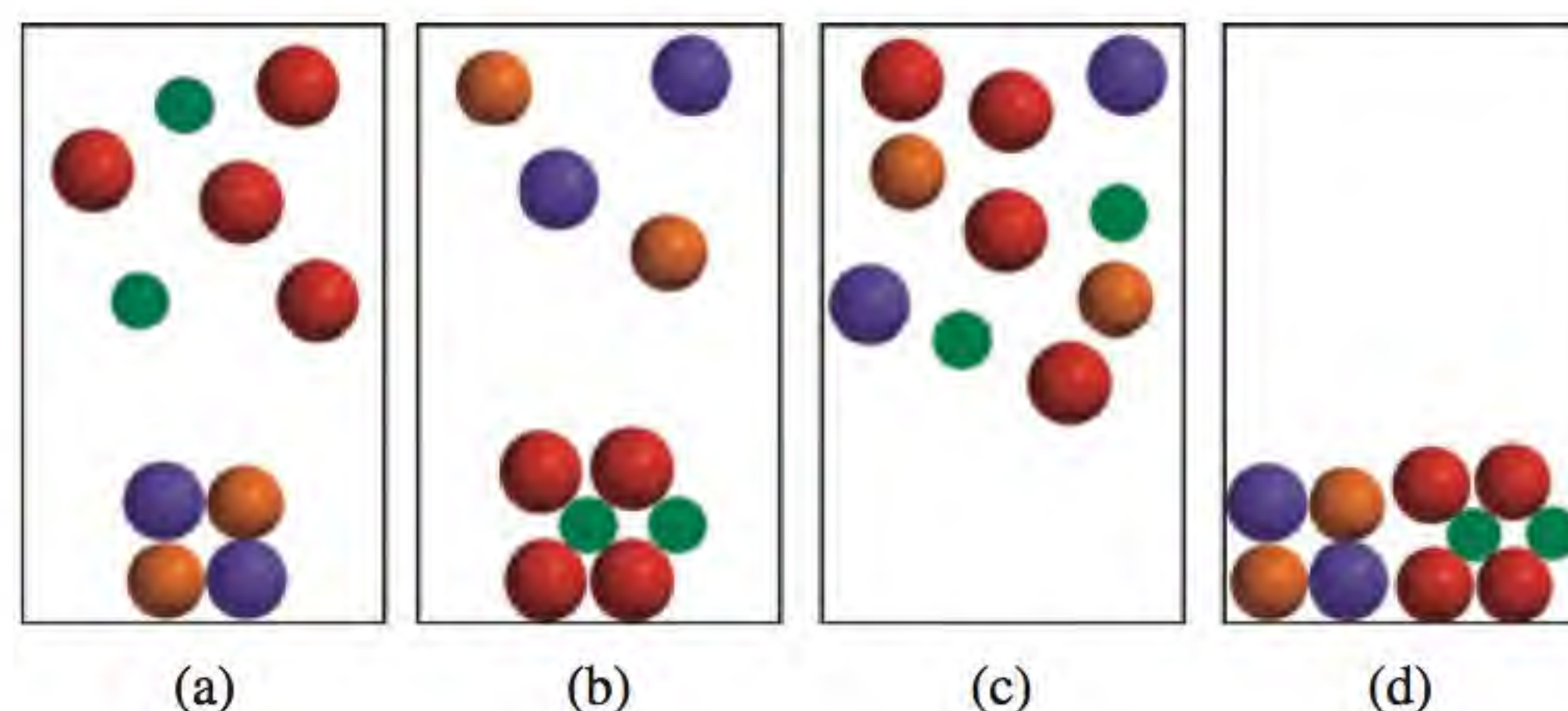
**4.15** Qual é a diferença entre uma equação iônica e uma equação molecular?

**4.16** Qual é a vantagem de escrever equações iônicas simplificadas?

### *Problemas*

**4.17** Misturaram-se duas soluções aquosas de $AgNO_3$ e NaCl. Qual dos diagramas seguintes representa melhor a mistura resultante? Para simplificar, as moléculas de água não foram representadas. (Código de cores: $Ag^+$ = cinza, $Cl^-$ = laranja, $Na^+$ = verde, $NO_3^-$ = azul.)

(a) (b) (c) (d)

**4.18** Misturaram-se duas soluções aquosas de KOH e de $MgCl_2$. Qual dos seguintes diagramas representa mais corretamente a mistura? Para simplificar, as moléculas de água não foram representadas. (Código de cores: $K^+$ = roxo, $OH^-$ = vermelho, $Mg^{2+}$ = verde, $Cl^-$ = laranja.)

(a) (b) (c) (d)

**4.19** Caracterize os seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: (a) $Ca_3(PO_4)_2$, (b) $Mn(OH)_2$, (c) $AgClO_3$, (d) $K_2S$.

**4.20** Caracterize os seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: (a) $CaCO_3$, (b) $ZnSO_4$, (c) $Hg(NO_3)_2$, (d) $HgSO_4$, (e) $NH_4ClO_4$.

**4.21** Escreva as equações iônica e iônica simplificada para as seguintes reações:

(a) $AgNO_3(aq) + Na_2SO_4(aq) \longrightarrow$

(b) $BaCl_2(aq) + ZnSO_4(aq) \longrightarrow$

(c) $(NH_4)_2CO_3(aq) + CaCl_2(aq) \longrightarrow$

**4.22** Escreva as equações iônica e iônica simplificada para as seguintes reações:

(a) $Na_2S(aq) + ZnCl_2(aq) \longrightarrow$

(b) $K_3PO_4(aq) + 3Sr(NO_3)_2(aq) \longrightarrow$

(c) $Mg(NO_3)_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow$

**4.23** Qual dos seguintes processos resultará em uma reação de precipitação? (a) Misturar uma solução de $NaNO_3$ com uma solução de $CuSO_4$. (b) Misturar uma solução

de $BaCl_2$ com uma solução de $K_2SO_4$. Escreva a equação iônica simplificada para a reação de precipitação.

**4.24** Com base na Tabela 4.2, sugira um método pelo qual se possa separar (a) $K^+$ de $Ag^+$, (b) $Ba^{2+}$ de $Pb^{2+}$, (c) $NH_4^+$ de $Ca^{2+}$, (d) $Ba^{2+}$ de $Cu^{2+}$. Pressupõe-se que todos os cátions estão na solução aquosa e que o ânion comum é o íon nitrato.

## Reações ácido-base

### *Questões de revisão*

**4.25** Indique as propriedades gerais dos ácidos e das bases.

**4.26** Defina ácido e base segundo Arrhenius e Brønsted. Por que o conceito de Brønsted é mais útil na descrição das propriedades ácido-base?

**4.27** Dê um exemplo de um ácido monoprótico, diprótico e triprótico.

**4.28** Quais são as características de uma reação de neutralização ácido-base?

**4.29** Quais são os fatores que classificam um composto como um sal? Especifique quais dos seguintes compostos são sais: $CH_4$, NaF, NaOH, CaO, $BaSO_4$, $HNO_3$, $NH_3$, KBr.

**4.30** Identifique as substâncias seguintes como ácidos ou bases, fortes ou fracos: (a) $NH_3$, (b) $H_3PO_4$, (c) LiOH, (d) HCOOH (ácido fórmico), (e) $H_2SO_4$, (f) HF, (g) $Ba(OH)_2$.

### *Problemas*

**4.31** Identifique cada uma das espécies seguintes como ácido ou base de Brønsted ou ambos: (a) HI, (b) $CH_3COO^-$, (c) $H_2PO_4^-$, (d) $HSO_4^-$.

**4.32** Identifique cada uma das espécies seguintes como ácido ou base de Brønsted ou ambos: (a) $PO_4^{3-}$, (b) $ClO_2^-$, (c) $NH_4^+$, (d) $HCO_3^-$.

**4.33** Faça o balanceamento das seguintes equações e escreva as equações iônica e iônica simplificada correspondentes (quando apropriado):

(a) $HBr(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow$

(b) $Ba(OH)_2(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow$

(c) $HClO_4(aq) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow$

**4.34** Faça o balanceamento das seguintes equações e escreva as equações iônica e iônica simplificada correspondentes (quando apropriado):

(a) $CH_3COOH(aq) + KOH(aq) \longrightarrow$

(b) $H_2CO_3(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow$

(c) $HNO_3(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow$

## Reações de oxidação-redução

### *Questões de revisão*

**4.35** Dê um exemplo de cada um dos seguintes tipos de reação: redox de combinação, redox de decomposição, redox de deslocamento.

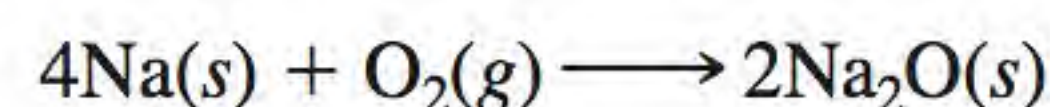
**4.36** Todas as reações de combustão são reações redox. Verdadeiro ou falso? Explique.

**4.37** Defina número de oxidação. Como ele pode ser usado para identificar reações redox? Explique por que o número de oxidação só tem significado físico para os compostos iônicos.

**4.38** (a) Sem consultar a Figura 4.11, diga quais são os números de oxidação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos nos seus compostos. (b) Diga quais são os números de oxidação máximos que os elementos dos Grupos 13-17 podem ter.

**4.39** Como se organizam as séries de atividades? Como elas podem ser utilizadas no estudo das reações redox?

**4.40** Utilize a reação a seguir para definir os termos reação redox, semirreação, agente oxidante e agente redutor:

$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$

**4.41** É possível haver uma reação na qual ocorra oxidação sem redução? Justifique.

**4.42** Quais são os requisitos para que um elemento sofra uma reação de desproporcionamento? Cite cinco elementos bem conhecidos que possam participar deste tipo de reação.

### *Problemas*

**4.43** Para as reações completas apresentadas a seguir, (i) separe cada reação nas suas semirreações; (ii) identifique o agente oxidante; (iii) identifique o agente redutor.

(a) $2Sr + O_2 \longrightarrow 2SrO$

(b) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$

(c) $2Cs + Br_2 \longrightarrow 2CsBr$

(d) $3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$

**4.44** Para as reações completas apresentadas a seguir, escreva as semirreações e identifique os agentes oxidantes e redutores.

(a) $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$

(b) $Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow 2NaCl + Br_2$

(c) $Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$

(d) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

**4.45** Coloque as seguintes espécies em ordem crescente do número de oxidação do átomo de enxofre: (a) $H_2S$, (b) $S_8$, (c) $H_2SO_4$, (d) $S^{2-}$, (e) $HS^-$, (f) $SO_2$, (g) $SO_3$.

**4.46** O fósforo forma muitos oxiácidos. Indique o número de oxidação do fósforo em cada um dos seguintes ácidos: (a) $HPO_3$, (b) $H_3PO_2$, (c) $H_3PO_3$, (d) $H_3PO_4$, (e) $H_4P_2O_7$, (f) $H_5P_3O_{10}$.

**4.47** Indique os números de oxidação dos átomos sublinhados nas seguintes moléculas e íons: (a) $\underline{Cl}F$, (b) $\underline{I}F_7$, (c) $\underline{C}H_4$, (d) $\underline{C}_2H_2$, (e) $\underline{C}_2H_4$, (f) $K_2\underline{Cr}O_4$, (g) $K_2\underline{Cr}_2O_7$, (h) $K\underline{Mn}O_4$, (i) $NaH\underline{C}O_3$, (j) $\underline{Li}_2$, (k) $Na\underline{I}O_3$, (l) $K\underline{O}_2$, (m) $\underline{P}F_6^-$, (n) $K\underline{Au}Cl_4$.

**4.48** Indique os números de oxidação das seguintes espécies: $H_2$, $Se_8$, $P_4$, O, U, $As_4$, $B_{12}$.

**4.49** Indique os números de oxidação dos átomos sublinhados nas seguintes moléculas e íons: (a) $\underline{Cs}_2O$, (b) $Ca\underline{I}_2$, (c) $\underline{Al}_2O_3$, (d) $H_3\underline{As}O_3$, (e) $\underline{Ti}O_2$, (f) $\underline{Mo}O_4^{2-}$, (g) $\underline{Pt}Cl_4^{2-}$, (h) $\underline{Pt}Cl_6^{2-}$, (i) $\underline{Sn}F_2$, (j) $\underline{Cl}F_3$, (k) $\underline{Sb}F_6^-$.

**4.50** Indique os números de oxidação dos átomos sublinhados nas seguintes moléculas e íons: (a) $Mg_3\underline{N}_2$, (b) $Cs\underline{O}_2$, (c) $Ca\underline{C}_2$, (d) $\underline{C}O_3^{2-}$, (e) $\underline{C}_2O_4^{2-}$, (f) $Zn\underline{O}_2^{2-}$, (g) $Na\underline{B}H_4$, (h) $\underline{W}O_4^{2-}$.

**4.51** O ácido nítrico é um agente oxidante forte. Indique qual das seguintes espécies tem menor probabilidade de ser produzida quando o ácido nítrico reage com um agente redutor forte, como o zinco metálico, e justifique: $N_2O$, NO, $NO_2$, $N_2O_4$, $N_2O_5$, $NH_4^+$.

**4.52** Quais dos seguintes metais reagem com a água? (a) Au, (b) Li, (c) Hg, (d) Ca, (e) Pt.

**4.53** Com base nas considerações sobre números de oxidação, um dos seguintes óxidos não reage com o oxigênio molecular: NO, $N_2O$, $SO_2$, $SO_3$, $P_4O_6$. De que óxido se trata? Justifique.

**4.54** Indique o resultado das reações representadas pelas seguintes equações e faça o balanceamento utilizando a série de atividades:

(a) $Cu(s) + HCl(aq) \longrightarrow$

(b) $I_2(s) + NaBr(aq) \longrightarrow$

(c) $Mg(s) + CuSO_4(aq) \longrightarrow$

(d) $Cl_2(g) + KBr(aq) \longrightarrow$

**4.55** Classifique as seguintes reações redox:

(a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

(b) $Mg + 2AgNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2Ag$

(c) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

(d) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

**4.56** Classifique as seguintes reações redox:

(a) $P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$

(b) $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$

(c) $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

(d) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

**4.57** Quais dos seguintes processos são processos redox?

(a) $CO_2 \longrightarrow CO_3^{2-}$

(b) $VO_3 \longrightarrow VO_2$

(c) $SO_3 \longrightarrow SO_4^{2-}$

(d) $NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$

(e) $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$

**4.58** Qual será mais provavelmente o agente oxidante mais forte? $O_2$, $O_2^+$, $O_2^-$, $O_2^{2-}$.

## Concentração de soluções

### *Questões de revisão*

**4.59** Escreva a equação do cálculo da molaridade. Por que a molaridade é uma unidade de concentração conveniente em química?

**4.60** Descreva os passos envolvidos na preparação de uma solução de concentração molar conhecida usando um balão volumétrico.

### *Problemas*

**4.61** Calcule a massa em gramas de KI necessária para preparar $5{,}00 \times 10^2$ mL de uma solução 2,80 *M*.

**4.62** Descreva como preparar 250 mL de uma solução 0,707 *M* de $NaNO_3$.

**4.63** Quantos mols de $MgCl_2$ há em 60,0 mL de uma solução 0,100 *M* de $MgCl_2$.

**4.64** Quantos gramas de KOH há em 35,0 mL de uma solução 5,50 *M* de KOH.

**4.65** Calcule a molaridade de cada uma das seguintes soluções: (a) 29,0 g de etanol ($C_2H_5OH$) em 545 mL de solução, (b) 15,4 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em 74,0 mL de solução, (c) 9,00 g de cloreto de sódio (NaCl) em 86,4 mL de solução.

**4.66** Calcule a molaridade de cada uma das seguintes soluções: (a) 6,57 g de metanol ($CH_3OH$) em $1{,}50 \times 10^2$ mL de solução, (b) 10,4 g de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) em $2{,}20 \times 10^2$ mL de solução, (c) 7,82 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 85,2 mL de solução de benzeno.

**4.67** Calcule o volume necessário em mL de cada uma das seguintes soluções de modo a obter: (a) 2,14 g de cloreto de sódio a partir de uma solução 0,270 *M*, (b) 4,30 g de etanol a partir de uma solução 1,50 *M*, (c) 0,85 g de ácido acético ($CH_3COOH$) a partir de uma solução 0,30 *M*.

**4.68** Determine quantos gramas de cada um dos seguintes solutos seriam necessários para preparar $2{,}50 \times 10^2$ mL de uma solução 0,100 *M*: (a) iodeto de césio (CsI), (b) ácido sulfúrico ($H_2SO_4$), (c) carbonato de sódio ($Na_2CO_3$), (d) dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), (e) permanganato de potássio ($KMnO_4$).

**4.69** Que volume de $Mg(NO_3)_2$ 0,416 *M* deve ser adicionado a 255 mL de $KNO_3$ 0,102 *M* para produzir uma solução com uma concentração iônica de 0,278 *M* de $NO_3^-$? Suponha que os volumes se adicionem.

**4.70** O hidróxido de bário, utilizado muitas vezes para titular ácidos orgânicos fracos, é obtido como octahidratado, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Que massa de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ é necessária para obter 500,0 mL de uma solução que tenha íons hidróxido 0,1500 *M*?

## Diluição de soluções

### *Questões de revisão*

**4.71** Descreva os passos básicos envolvidos na diluição de uma solução com uma concentração conhecida.

**4.72** Escreva a equação que permite calcular a concentração de uma solução diluída. Atribua unidades a todos os termos.

### *Problemas*

**4.73** Descreva como preparar 1,00 L de uma solução 0,646 *M* de HCl, a partir de uma solução 2,00 *M* de HCl.

**4.74** Adicionou-se água a 25,0 mL de uma solução 0,866 *M* de $KNO_3$, até que o volume da solução fosse exatamente 500 mL. Qual é a concentração da solução final?

**4.75** Como preparar 60,0 mL de uma solução 0,200 *M* de $HNO_3$, a partir de uma solução 4,00 *M* de $HNO_3$?

**4.76** Você tem 505 mL de uma solução 0,125 *M* de HCl e quer dilui-la de modo a ter uma solução 0,100 *M*. Qual é a quantidade de água que você deve adicionar? Suponha que os volumes se adicionem.

**4.77** 35,2 mL de uma solução 1,66 *M* de $KMnO_4$ são misturados com 16,7 mL de outra solução 0,892 *M* de $KMnO_4$. Calcule a concentração final da solução.

**4.78** 46,2 mL de uma solução 0,568 *M* de nitrato de cálcio [$Ca(NO_3)_2$] são misturados com 80,5 mL de outra solução 1,396 *M* de nitrato de cálcio. Calcule a concentração final da solução.

## Análise gravimétrica

### *Questões de revisão*

**4.79** Descreva os passos principais de uma análise gravimétrica. Como este tipo de análise ajuda a determinar a identidade ou a pureza de um composto se a sua fórmula for conhecida?

**4.80** Na análise gravimétrica de cloretos, tem de ser usada água destilada. Por quê?

### *Problemas*

**4.81** Um volume de 30,0 mL de uma solução 0,150 *M* de $CaCl_2$ é adicionado a 15,0 mL de uma solução 0,100 *M* de $AgNO_3$. Qual é a massa em gramas do precipitado de AgCl formado?

**4.82** Uma amostra de 0,6760 g de um composto desconhecido contendo íons bário ($Ba^{2+}$) é dissolvida em água e tratada com um excesso de $Na_2SO_4$. Se a massa do precipitado de $BaSO_4$ formado for de 0,4105 g, qual é a porcentagem em massa de $BaSO_4$ no composto original desconhecido?

**4.83** Quantos gramas de NaCl são necessários para precipitar praticamente todos os íons $Ag^+$ em $2,50 \times 10^2$ mL de uma solução 0,0113 *M* de $AgNO_3$? Escreva a equação iônica simplificada para a reação.

**4.84** A concentração de sulfato na água pode ser determinada adicionando uma solução de cloreto de bário para precipitar o íon sulfato. Escreva a equação iônica simplificada desta reação. Tratar uma amostra de 145 mL de água com um excesso de $BaCl_2(aq)$ precipitou 0,330 g de $BaSO_4$. Determine a concentração de sulfato na amostra original de água.

## Titulações ácido-base

### *Questões de revisão*

**4.85** Descreva as etapas básicas envolvidas em uma titulação ácido-base. Por que esta técnica tem tanto interesse prático?

**4.86** Como funciona um indicador ácido-base?

**4.87** Um estudante fez duas titulações utilizando na bureta uma solução de NaOH de concentração desconhecida. Em um dos ensaios, ele pesou 0,2458 g de KHP (ver p. 152) que transferiu para um erlenmeyer. Ele adicionou então 20,00 mL de água destilada para dissolver o ácido. No outro ensaio, ele pesou 0,2507 g de KHP, mas adicionou neste caso 40,0 mL de água destilada para dissolver o ácido. Supondo que não haja erro experimental, ele obterá o mesmo resultado para a concentração da solução de NaOH nos dois ensaios?

**4.88** Utilizou-se uma solução 0,10 *M* de NaOH para titular 25,0 mL de uma solução 0,10 *M* de $HNO_2$ (um ácido fraco) e 25,0 mL de uma solução de HCl 0,10 *M* (um ácido forte). O mesmo volume de NaOH foi usado na titulação dos dois ácidos?

### *Problemas*

**4.89** Utilizaram-se 18,68 mL de solução de KOH para neutralizar 0,4218 g de KHP. Qual é a concentração (em molaridade) da solução de KOH?

**4.90** Utilizaram-se 25,0 mL de solução de NaOH para neutralizar 17,4 mL de uma solução 0,312 *M* de HCl. Qual é a concentração (em molaridade) da solução de NaOH?

**4.91** Que volume (em mL) de uma solução 1,420 *M* de NaOH é necessário para titular as seguintes soluções:

(a) 25,00 mL de uma solução 2,430 *M* de HCl.
(b) 25,00 mL de uma solução 4,500 *M* de $H_2SO_4$.
(c) 25,00 mL de uma solução 1,500 *M* de $H_3PO_4$.

**4.92** Que volume de uma solução 0,500 *M* de HCl é necessário para neutralizar as seguintes soluções:

(a) 10,00 mL de uma solução 0,300 *M* de NaOH.
(b) 10,00 mL de uma solução 0,200 *M* de $Ba(OH)_2$.

## Titulações redox

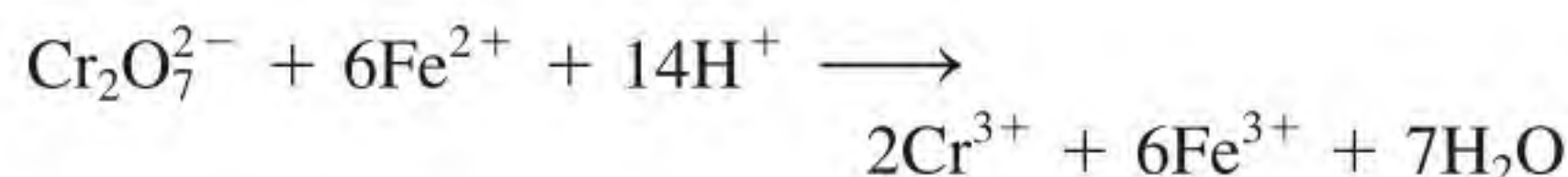
### *Questões de revisão*

**4.93** Quais são as semelhanças e as diferenças entre as titulações ácido-base e as titulações redox?

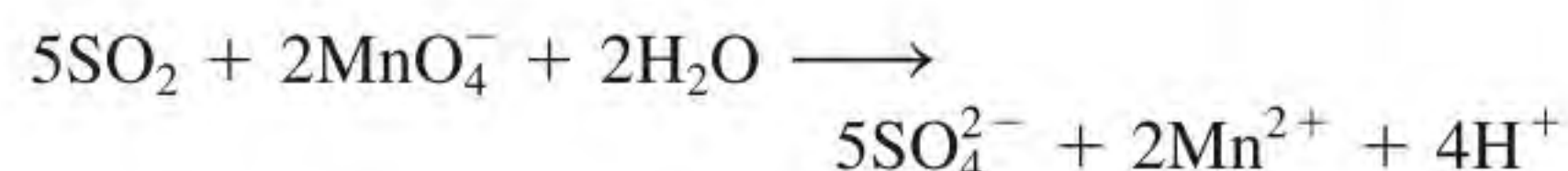
**4.94** Explique por que o permanganato de potássio ($KMnO_4$) e o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) podem servir como indicadores internos nas reações redox.

### *Problemas*

**4.95** O ferro(II) pode ser oxidado por uma solução ácida de $K_2Cr_2O_7$, de acordo com a seguinte equação iônica simplificada:

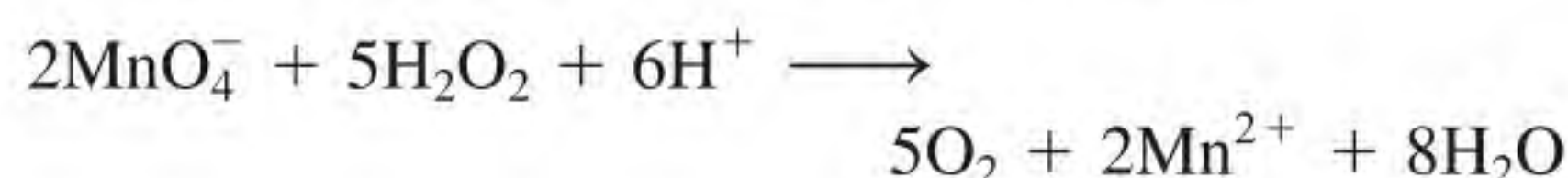
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Se para titular 25,0 mL de uma solução contendo $Fe^{2+}$ forem necessários 26,0 mL de uma solução 0,0250 *M* de $K_2Cr_2O_7$, qual será a concentração molar de $Fe^{2+}$?

**4.96** O $SO_2$ presente no ar é o principal responsável pelo fenômeno da chuva ácida. A sua concentração pode ser determinada por uma titulação com uma solução padrão de permanganato:

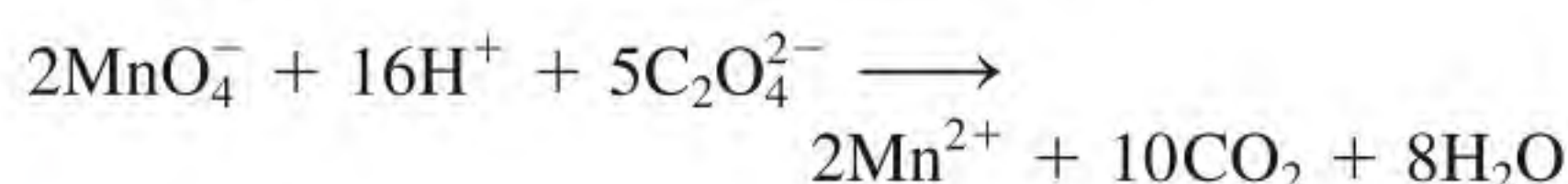
$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcule o número de gramas de $SO_2$ em uma amostra de ar se, para a sua titulação, forem necessários 7,37 mL de uma solução 0,00800 *M* de $KMnO_4$.

**4.97** Uma amostra de minério de ferro (contendo apenas íons $Fe^{2+}$) de 0,2792 g foi dissolvida em uma solução ácida diluída e todo o Fe(II) foi convertido em íons Fe(III). Para a sua titulação, são necessários 23,30 mL de uma solução 0,0194 *M* de $K_2Cr_2O_7$. Calcule a porcentagem em massa de ferro no minério. (*Sugestão:* ver Problema 4.95 para a equação balanceada.)

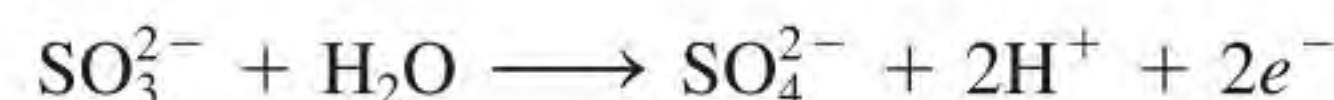
**4.98** A concentração de uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser determinada por titulação com uma solução padrão de permanganato de potássio, em meio ácido, de acordo com a seguinte equação:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Se forem necessários 36,44 mL de uma solução 0,01652 *M* de $KMnO_4$ para oxidar completamente 25,00 mL de uma solução de $H_2O_2$, calcule a molaridade da solução de $H_2O_2$.

**4.99** O ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente em muitas plantas e vegetais. Se uma amostra de 1,00 g de $H_2C_2O_4$ necessita de 24,0 mL de uma solução 0,0100 *M* de $KMnO_4$ para alcançar o ponto de equivalência, qual é a porcentagem em massa de $H_2C_2O_4$ na amostra? A equação iônica simplificada é:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

**4.100** Uma amostra com 15,0 mL de uma solução de ácido oxálico necessita de 25,2 mL de NaOH 0,149 *M* para ser neutralizada. Calcule o volume de uma solução 0,122 *M* de $KMnO_4$ necessário para reagir com uma segunda amostra com 15,0 mL de uma solução de ácido oxálico. (*Sugestão:* O ácido oxálico é um ácido diprótico. Ver a equação redox no Problema 4.99.)

**4.101** O íon iodato, $IO_3^-$, oxida o $SO_3^{2-}$ em meio ácido. A semirreação de oxidação é:

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

Uma amostra de 100,0 mL contendo 1,390 g de $KIO_3$ reage com 32,5 mL de uma solução 0,500 *M* de $Na_2SO_3$. Qual é o estado de oxidação final do iodo após a reação ter terminado?

**4.102** O oxalato de cálcio ($CaC_2O_4$), principal componente dos cálculos renais, é insolúvel em água. Esta propriedade tem sido utilizada para determinar a quantidade de íons $Ca^{2+}$ em fluidos, como o sangue. O oxalato de cálcio isolado do sangue é dissolvido em ácido e titulado com uma solução padrão de $KMnO_4$,conforme mostrado no Problema 4.99. Em um determinado teste, verificou-se que o oxalato de cálcio isolado de uma amostra de 10,00 mL de sangue necessita de 24,2 mL uma solução $9{,}56 \times 10^{-4}$ *M* de $KMnO_4$ para ser titulado. Calcule o número de miligramas de cálcio por mililitro de sangue.

## Problemas adicionais

**4.103** Classifique as reações seguintes de acordo com os tipos discutidos neste capítulo:

(a) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

(b) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$

(c) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$

(d) $2CCl_4 + CrO_4^{2-} \longrightarrow 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + 2Cl^-$

(e) $Ca + F_2 \longrightarrow CaF_2$

(f) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$

(g) $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + BaSO_4$

(h) $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$

(i) $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$

(j) $2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

(k) $LiOH + HNO_3 \longrightarrow LiNO_3 + H_2O$

**4.104** O oxigênio ($O_2$) e o dióxido de carbono ($CO_2$) são gases incolores e inodoros. Sugira dois testes químicos para distinguir estes dois gases.

**4.105** Na sua opinião, qual das soluções aquosas a seguir é a melhor condutora de eletricidade a 25ºC? Justifique a sua resposta.

(a) 0,20 *M* de NaCl

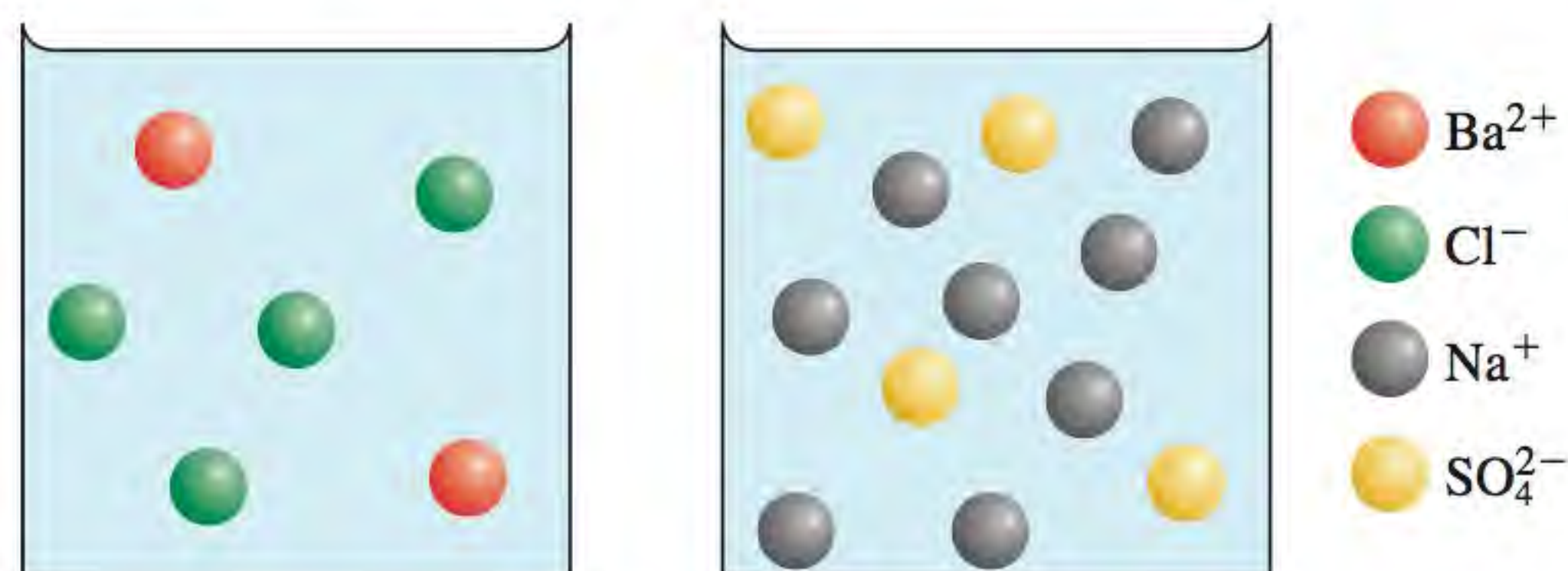
(b) 0,60 *M* de $CH_3COOH$

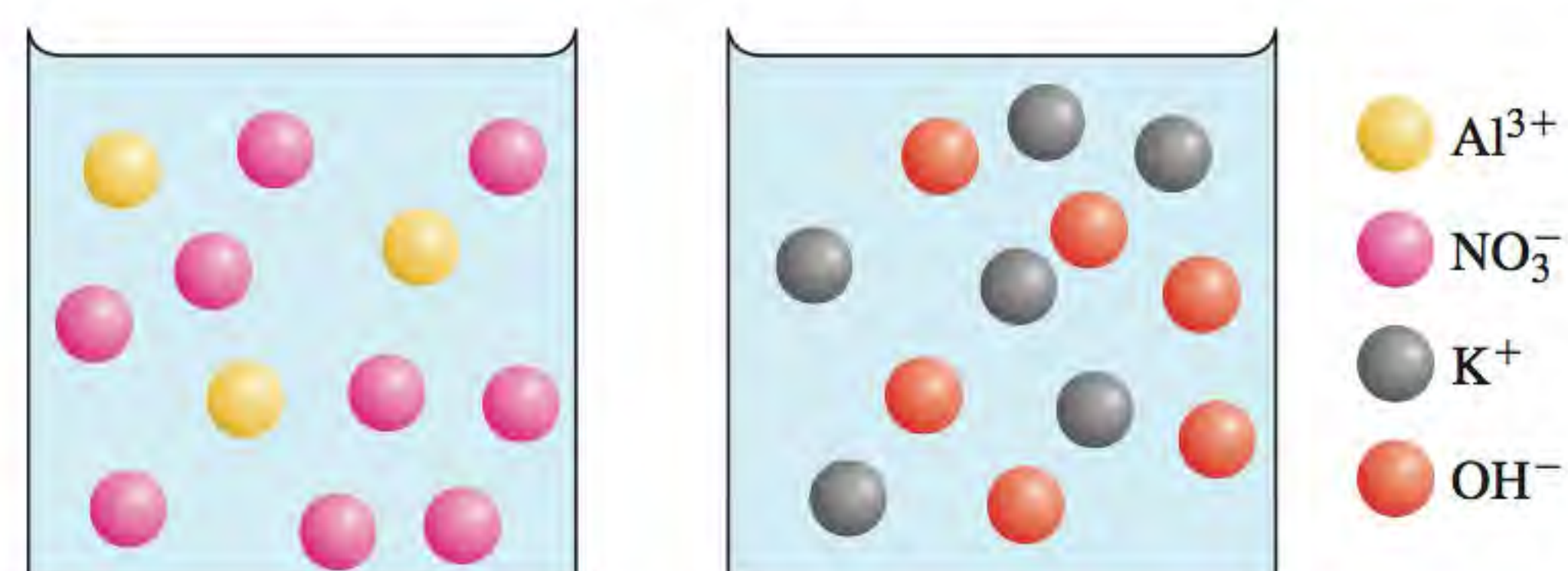
(c) 0,25 *M* de HCl

(d) 0,20 *M* de $Mg(NO_3)_2$

**4.106** $5{,}00 \times 10^{-2}$ mL de uma amostra de uma solução 2,00 *M* de HCl são tratados com 4,47 g de magnésio. Calcule a concentração da solução ácida após o metal ter reagido. Considere que o volume se mantém constante.

**4.107** Apresentam-se aqui duas soluções aquosas contendo vários íons. O volume de cada solução é de 200 mL. (a) Calcule a massa do precipitado (em g) após as soluções terem sido misturadas. (b) Quais são as concentrações (em *M*) de íons na solução final? Considere cada esfera com 0,100 mol. Suponha que os volumes se adicionem.

$Ba^{2+}$
$Cl^-$
$Na^+$
$SO_4^{2-}$

**4.108** Apresentam-se aqui duas soluções aquosas contendo vários íons. O volume de cada solução é de 200 mL. (a) Calcule a massa do precipitado (em g) após as soluções terem sido misturadas. (b) Quais são as concentrações (em *M*) de íons na solução final? Considere cada esfera com 0,100 mol. Suponha que os volumes se adicionem.

$Al^{3+}$
$NO_3^-$
$K^+$
$OH^-$

**4.109** Calcule o volume de uma solução 0,156 *M* de $CuSO_4$ que reagiria com 7,89 g de zinco.

**4.110** O carbonato de sódio ($Na_2CO_3$) pode ser obtido em uma forma muito pura e é usado para aferir soluções ácidas. Qual é a molaridade de uma solução de HCl, se forem necessários 28,3 mL desta solução para reagir com 0,256 g de $Na_2CO_3$?

**4.111** Uma amostra de 3,664 g de um ácido monoprótico foi dissolvida em água e necessita de 20,27 mL de uma solução 0,1578 *M* de NaOH para a neutralização. Calcule a massa molar do ácido.

**4.112** O ácido acético ($CH_3COOH$) é um componente importante do vinagre. Uma amostra de 50,0 mL de um vinagre comercial é titulada com uma solução 1,00 *M* de NaOH. Qual é a concentração (em *M*) de ácido acético no vinagre se forem necessários 5,75 mL de base para esta titulação?

**4.113** 15,00 mL de uma solução de nitrato de potássio ($KNO_3$) foram diluídos para um volume de 125,0 mL, e 25,00 mL desta solução foram diluídos novamente para um volume de $1,000 \times 10^3$ mL. Se a concentração da solução final for 0,00383 *M*, calcule a concentração da solução original.

**4.114** Quando se colocou uma fita de zinco com 2,50 g de massa em uma solução de $AgNO_3$, observou-se a formação de um depósito de prata à superfície da fita de zinco. Passado algum tempo, a fita foi removida da solução, seca e pesada. Se a massa dessa fita for agora 3,37 g, calcule a massa de Ag e Zn metálicos presentes.

**4.115** Calcule a massa do precipitado que se forma quando se misturam 2,27 L de uma solução 0,0820 *M* de $Ba(OH)_2$ com 3,06 L de uma solução 0,0664 *M* de $Na_2SO_4$.

**4.116** Calcule a concentração de ácido (ou base) resultante da reação entre 10,7 mL de uma solução 0,211 *M* de $HNO_3$ e 16,3 mL de uma solução 0,258 *M* de NaOH.

**4.117** (a) Descreva a preparação do hidróxido de magnésio [$Mg(OH)_2$] e preveja a sua solubilidade. (b) O leite de magnésia é constituído quase na totalidade por $Mg(OH)_2$, sendo muito eficaz no tratamento da azia (principalmente o ácido clorídrico). Calcule o volume de uma solução 0,035 *M* de HCl (uma concentração ácida típica em um estômago perturbado) necessário para reagir com duas colheres (aproximadamente 10 mL) de leite de magnésia [com 0,080 g de $Mg(OH)_2$/mL].

**4.118** 1,00 g de amostra de um metal X (que, sabe-se, forma íons $X^{2+}$) foi adicionado a 0,100 L de uma solução 0,500 *M* de $H_2SO_4$. Depois de todo o metal ter reagido, o ácido restante necessitou de 0,0334 L de uma solução 0,500 *M* de NaOH para ser neutralizado. Calcule a massa molar do metal e identifique o elemento.

**4.119** O dióxido de carbono do ar pode ser removido por uma solução aquosa de hidróxido metálico, como o LiOH e o $Ba(OH)_2$. (a) Escreva as equações das reações. (O dióxido de carbono reage com a água para formar ácido carbônico.) (B) Calcule a massa de $CO_2$ que pode ser removida por $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução 0,800 *M* de LiOH e de uma solução 0,800 *M* de $Ba(OH)_2$. (c) Qual solução você escolheria para ser utilizada em uma cápsula espacial e qual você escolheria para ser utilizada em um submarino?

**4.120** A fórmula molecular do ácido malônico é $C_3H_4O_4$. Se uma solução contendo 0,762 g deste ácido necessita de 12,44 mL de NaOH 1,174 *M* para ser neutralizada, quantos átomos ionizáveis de H há na molécula?

**4.121** Uma definição quantitativa de solubilidade é o número de gramas de um soluto que pode ser dissolvido em um certo volume de água a uma dada temperatura. Descreva uma experiência que permita determinar a solubilidade de um composto solúvel.

**4.122** 60,0 mL de uma solução 0,513 *M* de glicose ($C_6H_{12}O_6$) são misturados com 120,0 mL de uma solução 2,33 *M* de glicose. Determine a concentração final da solução. Considere que os volumes se adicionem.

**4.123** Um composto iônico X é levemente solúvel em água. Que teste você utilizaria para mostrar que o composto de fato se dissolve em água, mesmo que em pequena quantidade?

**4.124** É entregue a um estudante um composto desconhecido que pode ser sulfato de ferro(II) ou sulfato de ferro(III). Sugira um procedimento químico para determinar a sua identidade. (Os dois compostos de ferro são solúveis em água).

**4.125** É-lhe dado um composto incolor. Descreva três testes químicos que você faria com o líquido para mostrar que se tratava de água.

**4.126** Utilizando o aparato representado na Figura 4.1, um estudante verificou que uma solução de ácido sulfúrico fazia brilhar a lâmpada. No entanto, após a adição de uma certa quantidade de hidróxido de bário [$Ba(OH)_2$], a luz começou a extinguir-se, apesar de o $Ba(OH)_2$ também ser um eletrólito forte. Explique este fato.

**4.127** Pode-se determinar a massa molar de um certo carbonato metálico, $MCO_3$, por adição de um excesso de ácido HCl para reagir com todo o carbonato e titular o ácido que resta com NaOH. (a) Escreva uma equação para estas reações. (b) Em uma certa experiência, foram adicionados 20,00 mL de HCl 0,0800 *M* a uma amostra de 0,1022 g de $MCO_3$. O excesso de HCl requereu 5,64 mL de NaOH 0,1000 *M* para ser neutralizado. Calcule a massa molar de carbonato e identifique M.

**4.128** Uma amostra com 5,012 g de cloreto de ferro hidratado foi seca em uma estufa. A massa do composto anidro era 3,195 g. O composto foi depois dissolvido em água e reagiu com um excesso de $AgNO_3$. O precipitado de AgCl formado pesava 7,225 g. Qual é a fórmula do composto original?

**4.129** É-lhe dado um composto solúvel de fórmula molecular desconhecida. (a) Descreva três testes que você faria com o composto para provar que se tratava de um ácido. (b) Após confirmar que era um ácido, descreva como você procederia para determinar a sua massa molar utilizando uma solução de NaOH de concentração conhecida. (Considere o ácido como monoprótico.) (c) Como saber se se tratava de um ácido forte ou fraco? Para comparação, considere que você dispõe de uma amostra de NaCl e de um equipamento como o representado na Figura 4.1.

**4.130** São dadas duas soluções incolores, uma contendo NaCl e outra contendo sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Sugira um teste químico e um físico a fim de distinguir entre estas duas soluções.

**4.131** A concentração de íons chumbo ($Pb^{2+}$) em uma amostra de água poluída que contém também íons nitrato ($NO_3^-$) é determinada pela adição de sulfato de sódio sólido ($Na_2SO_4$) até perfazer um volume total de 500 mL. (a) Escreva as equações molecular e iônica simplificada para a reação. (b) Calcule a concentração molar de $Pb^{2+}$ sabendo que foram adicionados à amostra 0,00450 g de $Na_2SO_4$ para a completa precipitação dos íons $Pb^{2+}$ sob a forma de $PbSO_4$.

**4.132** O ácido clorídrico não é um agente oxidante no mesmo sentido que o ácido sulfúrico e o ácido nítrico o são. Explique por que o íon cloreto não é um agente oxidante tão forte como os íons $SO_4^{2-}$ e $NO_3^-$.

**4.133** Explique como preparar iodeto de potássio (KI) por meio de (a) uma reação ácido-base e (b) uma reação entre um ácido e um carbonato.

**4.134** O sódio reage com a água para dar hidrogênio gasoso. Por que esta reação não é utilizada no laboratório para a preparação de hidrogênio?

**4.135** Descreva como preparar os seguintes compostos: (a) $Mg(OH)_2$, (b) AgI, (c) $Ba_3(PO_4)_2$.

**4.136** Por descuido, ácido sulfúrico concentrado foi derramado no chão do laboratório de química. Para a neutralização do ácido, será mais conveniente colocar sobre o ácido uma solução concentrada de hidróxido de sódio ou espuma de bicarbonato de sódio? Justifique a sua escolha.

**4.137** Descreva em cada caso como separar os cátions ou os ânions em uma solução aquosa de: (a) $NaNO_3$ e $Ba(NO_3)_2$, (b) $Mg(NO_3)_2$ e $KNO_3$, (c) KBr e $KNO_3$, (d) $K_3PO_4$ e $KNO_3$, (e) $Na_2CO_3$ e $NaNO_3$.

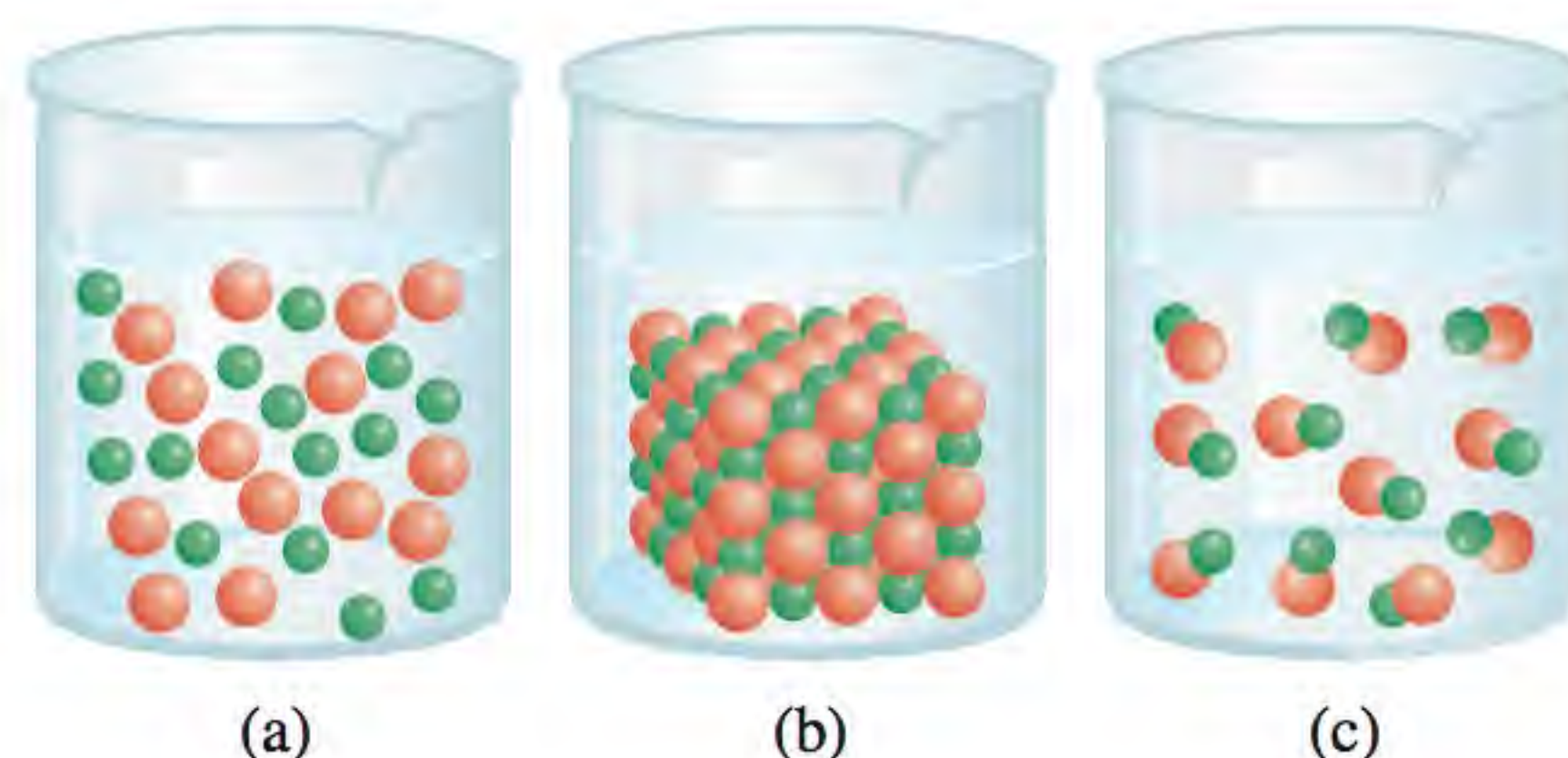
**4.138** Os seguintes compostos são substâncias de uso doméstico: sal de cozinha (NaCl), açúcar (sacarose), vinagre (que contém ácido acético), fermento para bolos ($NaHCO_3$), soda das lavadeiras ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), ácido bórico ($H_3BO_3$, usado na lavagem dos olhos), sal de Epson (sulfato de magnésio, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), soda cáustica (usada como desentupidor de canos), amônia, leite de magnésia [$Mg(OH)_2$] e carbonato de cálcio. Com base no que você aprendeu neste capítulo, descreva que teste(s) você usaria para identificar cada um destes compostos.

**4.139** Os sulfitos (compostos que contêm íons $SO_3^{2-}$ têm sido usados como conservantes em frutas e vegetais secos e na fabricação do vinho. Em uma experiência para testar a presença de sulfito na fruta, um estudante colocou vários damascos em água durante a noite e filtrou a solução para retirar todas as partículas sólidas. Em seguida, ele tratou a solução com peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$) para oxidar os íons sulfito a íons sulfato. Finalmente, os íons sulfato foram precipitados por tratamento da solução com algumas gotas de solução de cloreto de bário ($BaCl_2$). Escreva a equação equilibrada correspondente a cada um dos passos anteriores.

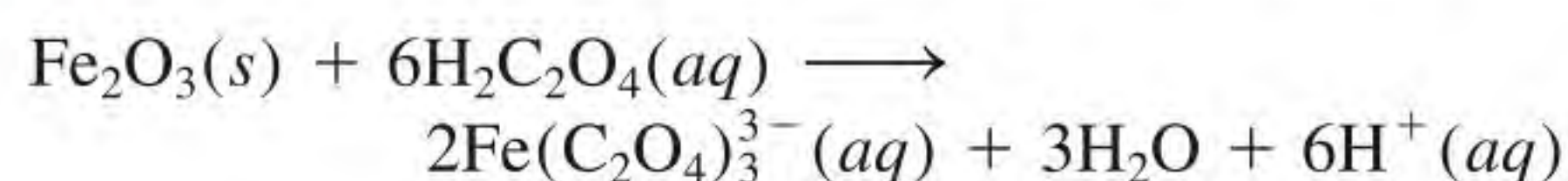
**4.140** Uma amostra de 0,8870 g de uma mistura de NaCl e KCl foi dissolvida em água e tratada com excesso de $AgNO_3$ para produzir 1,913 g de AgCl. Calcule a porcentagem em massa de cada composto na mistura.

**4.141** Baseando-se em considerações sobre o número de oxidação, explique por que o monóxido de carbono (CO) é inflamável mas o dióxido de carbono ($CO_2$) não.

**4.142** Qual dos seguintes diagramas corresponde à reação entre AgOH(*s*) e $HNO_3$(*aq*)? Escreva a equação balanceada da reação. As esferas verdes representam os íons $Ag^+$, e as esferas vermelhas, os íons $NO_3^-$.

(a) (b) (c)

**4.143** O cloro pode formar vários óxidos com os seguintes números de oxidação: +1, +3, +4, +6 e +7. Escreva a fórmula de cada um destes compostos.

**4.144** Uma das aplicações do ácido oxálico é na remoção da ferrugem ($Fe_2O_3$) dos canos. De acordo com a reação

$$Fe_2O_3(s) + 6H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow 2Fe(C_2O_4)_3^{3-}(aq) + 3H_2O + 6H^+(aq)$$

Calcule a quantidade de ferrugem em gramas que pode ser removida com $5{,}00 \times 10^2$ mL de uma solução 0,100 *M* de ácido oxálico.

**4.145** O ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) é um ácido monoprótico, comumente conhecido por "aspirina". No entanto, um comprimido de aspirina contém apenas uma pequena quantidade deste ácido. Em um experimento para determinar a sua composição, um comprimido foi triturado e dissolvido em água. A solução resultante necessitou de 12,25 mL de uma solução 0,1466 *M* de NaOH para a sua neutralização. Calcule o número de grãos de aspirina no comprimido. (Um grão contém 0,0648 g de ácido acetilsalicílico.)

**4.146** 0,9157 g de uma mistura de $CaBr_2$ e de NaBr são dissolvidos em água, sendo em seguida adicionado $AgNO_3$ a esta solução para formar um precipitado de AgBr. Se a massa do precipitado for 1,6930 g, qual é a porcentagem em massa de NaBr na mistura inicial?

**4.147** Os haletos de hidrogênio (HF, HCl, HBr, HI) são compostos altamente reativos, que têm muitas aplicações industriais e laboratoriais. (a) O HF e o HCl são produzidos no laboratório com a reação de $CaF_2$ e NaCl com ácido sulfúrico concentrado. Escreva as equações adequadas aos processos referidos. (*Sugestão:* essas não são reações redox.) (b) Por que o HBr e o HI não podem ser preparados do mesmo modo, ou seja, com a reação de NaBr e NaI com ácido sulfúrico concentrado? (*Sugestão:* $H_2SO_4$ é um oxidante mais forte do que o $Br_2$ ou o $I_2$.) (c) O HBr pode ser obtido por reação do tribrometo de fósforo ($PBr_3$) com água. Escreva a equação para esta reação.

**4.148** Uma amostra de 325 mL de uma solução contém 25,3 g de $CaCl_2$. (a) Calcule a concentração molar de $Cl^-$ nesta solução. (b) Quantos gramas de $Cl^-$ há em 0,100 L da mesma solução?

**4.149** O ácido fosfórico ($H_3PO_4$) é um produto químico muito importante utilizado na fabricação de fertilizantes, detergentes e na indústria alimentar. Ele é produzido principalmente por dois métodos. No *método do forno elétrico*, fósforo elementar ($P_4$) entra em combustão com o ar para formar $P_4O_{10}$ que, em seguida, reage com água para dar $H_3PO_4$. No *processo úmido* o mineral denominado fluorapatita, [$Ca_5(PO_4)_3$], reage com ácido sulfúrico para produzir $H_3PO_4$ (e HF e $CaSO_4$). Escreva as equações para estes dois processos e classifique cada passo como uma reação de precipitação, ácido-base ou redox.

**4.150** O nitrato de amônio ($NH_4NO_3$) é um dos compostos de nitrogênio mais usados na produção de fertilizantes. O seu grau de pureza pode ser analisado por titulação de uma solução de $NH_4NO_3$ com uma solução padrão de NaOH. Em uma experiência, uma amostra de 0,2041 g de $NH_4NO_3$ preparada industrialmente necessitou de 24,42 mL de solução 0,1023 *M* de NaOH para a sua neutralização. (a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação. (b) Qual é a porcentagem de pureza da amostra?

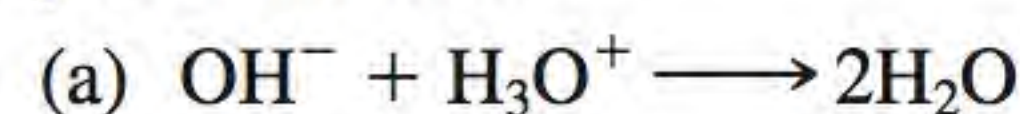
**4.151** A reação seguinte é uma reação redox? Justifique.

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$$

**4.152** Qual é o número de oxidação do O em HFO?

**4.153** Utilize os modelos moleculares como os apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8 para representar as seguintes reações ácido-base:

(a) $OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2H_2O$

(b) $NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$

Identifique o ácido e a base de Brønsted em cada caso.

**4.154** O conteúdo de álcool em uma amostra de 10,0 g de sangue de um condutor necessita de 4,23 mL de uma solução 0,07654 *M* de $K_2Cr_2O_7$ para a titulação. A polícia deve punir o indivíduo por conduzir com excesso de álcool no sangue? (*Sugestão:* reveja o texto *Química em Ação* na página 144.)

**4.155** Uma solução concentrada de ácido nítrico torna-se ligeiramente amarela com o decorrer do tempo. Explique este fato. (*Sugestão:* o ácido nítrico sofre decomposição lenta. O dióxido de nitrogênio é um gás colorido.)

**4.156** Descreva a preparação laboratorial dos seguintes gases: (a) hidrogênio, (b) oxigênio, (c) dióxido de carbono, (d) nitrogênio. Indique o estado físico dos reagentes e produtos em cada caso. [*Sugestão:* o nitrogênio pode ser obtido por aquecimento do nitrito de amônio ($NH_4NO_2$).]

**4.157** Tendo em conta a Figura 4.18, explique por que se deve dissolver completamente o sólido antes de completar a solução até o volume exato.

**4.158** A seguinte reação de decomposição pode ser caracterizada como uma reação ácido-base? Justifique.

$$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

**4.159** Dê uma explicação química para cada um dos seguintes casos: (a) Quando se adiciona cálcio metálico a uma solução de ácido sulfúrico, obtém-se hidrogênio gasoso. A reação diminui lentamente, chegando mesmo a terminar antes de qualquer um dos reagentes ter sido consumido na totalidade. Justifique. (b) Na série de atividades, o alumínio está acima do hidrogênio, mas o metal parece ser pouco reativo ao vapor de água e ao ácido clorídrico. Por quê? (c) O sódio e o potássio estão acima do cobre na série de atividades. Explique por que, ao adicionar qualquer um destes metais

a uma solução de sulfato de cobre ($CuSO_4$), os íons $Cu^{2+}$ não são reduzidos a cobre metálico. (d) Um metal M reage lentamente com vapor de água. Quando o mesmo metal é colocado em uma solução de sulfato de ferro(II), a cor verde pálido desta solução não sofre qualquer alteração visível. Na série de atividades, em que local devemos colocar o metal M? (e) Antes de o alumínio ser obtido por eletrólise, ele era produzido pela redução do seu cloreto ($AlCl_3$) por um metal ativo. Que metais você usaria para produzir alumínio dessa forma?

**4.160** O procedimento mais correto para preparar soluções muito diluídas é fazer diluições contínuas e não pesar ou medir quantidades muito pequenas de soluções armazenadas. A questão seguinte exemplifica o modo correto de proceder. Uma amostra de 0,8214 g de $KMnO_4$ foi dissolvida em água e colocada em um balão volumétrico de 500 mL, tendo-se completado o volume da solução com água destilada. Foram transferidos 2,000 mL desta solução para um balão volumétrico de 1000 mL e diluídos com água destilada até a marca do balão. Em seguida, foram transferidos 10,00 mL da solução diluída para um balão de 250 mL e de novo diluídos com água destilada até a marca. (a) Calcule a concentração (em molaridade) final da solução. (b) Calcule a massa de $KMnO_4$ necessária para preparar diretamente a solução final.

**4.161** A seguinte experiência do "ciclo do cobre" é executada em alguns laboratórios de química geral. Uma sequência de reações tem início com cobre e acaba com cobre metálico. Os passos são os seguintes: (1) Um pedaço de fio de cobre, de massa conhecida, reage com ácido nítrico concentrado [os produtos são nitrato de cobre(II), dióxido de nitrogênio e água]. (2) O nitrato de cobre(II) é tratado com uma solução de hidróxido de sódio para formar um precipitado de hidróxido de cobre(II). (3) Por aquecimento, o hidróxido de cobre(II) decompõe-se, originando óxido de cobre(II). (4) O óxido de cobre(II) reage com ácido sulfúrico concentrado para dar sulfato de cobre(II). (5) O sulfato de cobre(II) é tratado com um excesso de zinco metálico, originando cobre metálico. (6) O zinco metálico resultante é removido por tratamento com ácido clorídrico, e o cobre metálico é filtrado, seco e pesado. (a) Escreva uma equação balanceada para cada passo e classifique as reações. (b) Supondo que um estudante começa a experiência com 65,6 g de cobre, calcule o rendimento teórico em cada passo. (c) Considerando a natureza dos passos, comente por que é possível recuperar grande parte do cobre usado no início.

**4.162** Foram titulados 25,0 mL de uma solução contendo íons de $Fe^{2+}$ e de $Fe^{3+}$ com 23,0 mL de $KMnO_4$ 0,0200 $M$ (em ácido sulfúrico diluído). Como resultado, todos os íons de $Fe^{2+}$ foram oxidados para íons de $Fe^{3+}$. Em seguida, a solução foi tratada com Zn metálico para converter todos os íons de $Fe^{3+}$ em íons de $Fe^{2+}$. Finalmente, a solução contendo apenas os íons de $Fe^{2+}$ necessita de 40,0 mL da mesma solução de $KMnO_4$ para a oxidação para $Fe^{3+}$. Calcule as concentrações molares de $Fe^{2+}$ e de $Fe^{3+}$ na solução original. A equação iônica simplificada é

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

**4.163** Use a Tabela Periódica esquematizada a seguir para identificar os nomes e as posições de dois metais que (a) deslocam o hidrogênio da água fria, (b) deslocam o hidrogênio do vapor de água e (c) deslocam o hidrogênio dos ácidos. Identifique ainda dois metais que não reagem com água nem com ácidos.

**4.164** Com base no texto *Química em Ação* na página 156, responda as seguintes questões: (a) Identifique os processos de precipitação, ácido-base e redox. (b) Em vez de óxido de cálcio, por que não adicionar simplesmente hidróxido de sódio à água do mar para precipitar o hidróxido de magnésio? (c) Por vezes um mineral denominado dolomita (uma mistura de $CaCO_3$ e de $MgCO_3$) é substituto do calcário na precipitação do hidróxido de magnésio. Qual é a vantagem de usar a dolomita?

**4.165** A solução de 22,02 mL com 1,615 g de $Mg(NO_3)_2$ foi misturada com uma solução de 28,64 mL contendo 1,073 g de NaOH. Calcule as concentrações dos íons que sobraram na solução depois de a reação ter acabado. Suponha que os volumes se adicionem.

**4.166** Os testes químicos de quatro metais A, B, C e D apresentam os seguintes resultados.

(a) Apenas B e C reagem com HCl 0,5 $M$ para produzir $H_2$ no estado gasoso.

(b) Quando B é adicionado a uma solução contendo os íons dos outros metais, são formados A, C e D metálicos.

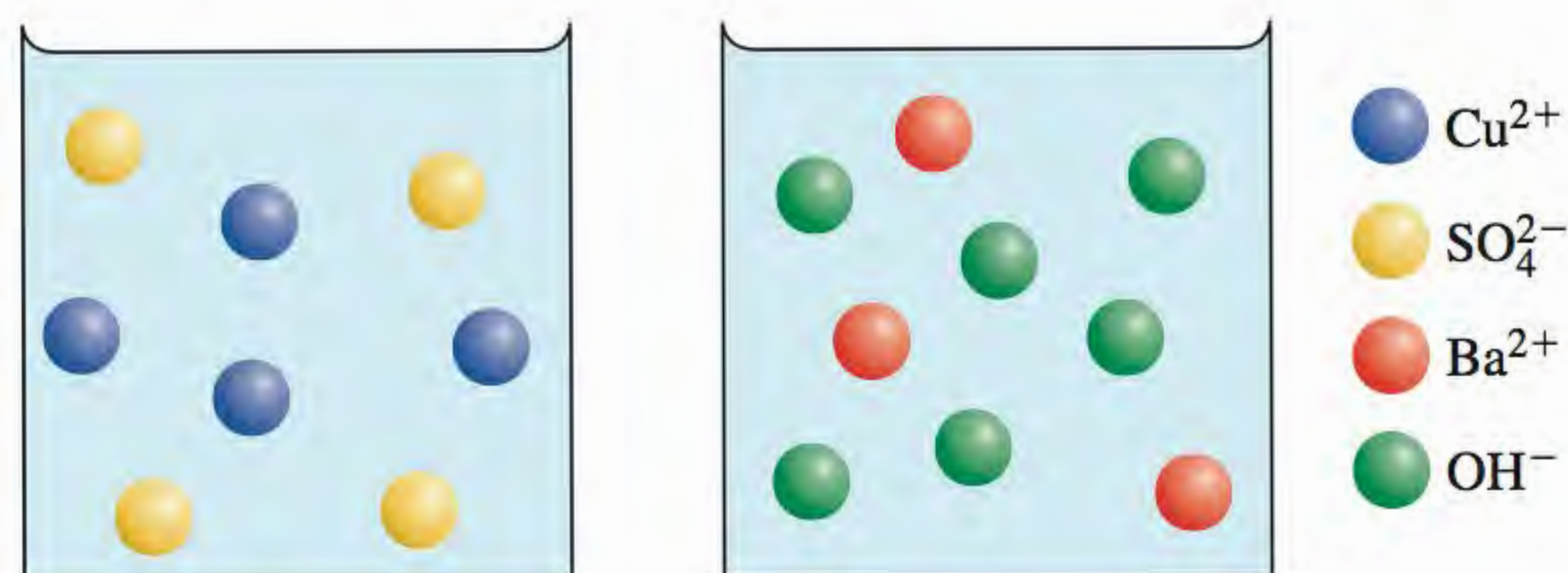
(c) A reage com $HNO_3$ 6 $M$, mas D não.

Coloque os metais por ordem crescente de sua capacidade como agentes redutores. Sugira quatro metais que apresentem estas descrições.

**4.167** O antibiótico gramicidina A transporta íons de $Na^+$ para uma determinada célula a uma velocidade de 5,0 $\times 10^7$ íons de $Na^+$ $s^{-1}$. Calcule o tempo em segundos necessário para transportar íons de $Na^+$ suficientes para

aumentar a sua concentração a $8,0 \times 10^{-3}$ *M* em uma célula cujo volume intracelular é de $2,0 \times 10^{-10}$ mL.

**4.168** São apresentadas duas soluções aquosas que contêm vários íons. O volume de cada solução é de 600 mL. (a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação depois de as soluções terem sido misturadas. (b) Calcule a massa dos precipitados formados e as concentrações de íons da solução misturada. Considere cada esfera como 0,0500 mol.

$Cu^{2+}$ $SO_4^{2-}$ $Ba^{2+}$ $OH^-$

### *Interpretação, modelagem e estimativa*

**4.169** Muitas proteínas contêm íons metálicos para funções estruturais e/ou redox. Qual dos seguintes metais pertence a uma ou a ambas as categorias: Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn?

**4.170** A maneira mais rápida de introduzir agentes terapêuticos na corrente sanguínea é pela introdução direta do agente em uma veia (terapia intravenosa, ou terapia IV). Um investigador clínico pretende estabelecer uma concentração inicial de $6 \times 10^{-4}$ mmol/L na corrente sanguínea de um adulto que participa do estudo clínico de um novo remédio. O soro contendo a droga foi preparado na farmácia do hospital e tem uma concentração de $1,2 \times 10^{-3}$ mol/L. Qual é a quantidade de soro que deve ser administrada por via intravenosa para alcançar a concentração pretendida do agente terapêutico na corrente sanguínea?

**4.171** Os serviços públicos de abastecimento de água muitas vezes recorrem à fluoretação pela adição de compostos como NaF, $H_2SiF_6$ e $Na_2SiF_6$. Está provado que o flúor previne a cárie dentária; no entanto, é preciso tomar cuidado para não exceder os níveis seguros de flúor, que podem manchar e danificar o esmalte dos dentes (fluorose dental). A concentração segura e eficaz de flúor na água potável é geralmente cerca de 1 mg/L. Que quantidade de fluoreto uma pessoa consome ao beber água fluoretada durante 1 ano? Qual seria a massa equivalente em fluoreto de sódio?

**4.172** O superóxido de potássio ($KO_2$) é uma fonte útil de oxigênio utilizada em equipamentos de respiração. Ele reage com a água para formar hidróxido de potássio, peróxido de hidrogênio e oxigênio. Além disso, o superóxido de potássio também reage com o dióxido de carbono para formar carbonato de potássio e oxigênio. (a) Escreva equações para estas duas reações e comente a eficácia do superóxido de potássio nesta aplicação. (b) Concentrando-se apenas na reação entre o $KO_2$ e o $CO_2$, estime a quantidade de $KO_2$ necessária para sustentar um trabalhador em um ambiente poluído durante 30 minutos. Ver informações úteis no Problema 1.69.

**4.173** O ácido muriático é um ácido clorídrico comercial utilizado na limpeza de superfícies de alvenaria. Com densidade de 1,2 g/cm$^3$, em geral cerca de 10% da sua massa é HCl. Uma camada de resíduos com cerca de 1,3 cm está incrustada sobre uma seção de 1,8 m de um cano para água quente com um diâmetro interno de 2,0 cm (ver *Química em Ação* na p. 126). Qual é o volume mínimo de ácido muriático (em galões) que seria necessário para remover as incrustações?

**4.174** Como todas as reações ácido-base e de precipitação discutidas neste capítulo envolvem espécies iônicas, o seu progresso pode ser monitorado pela medição da condutância elétrica da solução. Relacione as reações com os diagramas apresentados a seguir. A condutância elétrica está representada em unidades arbitrárias.

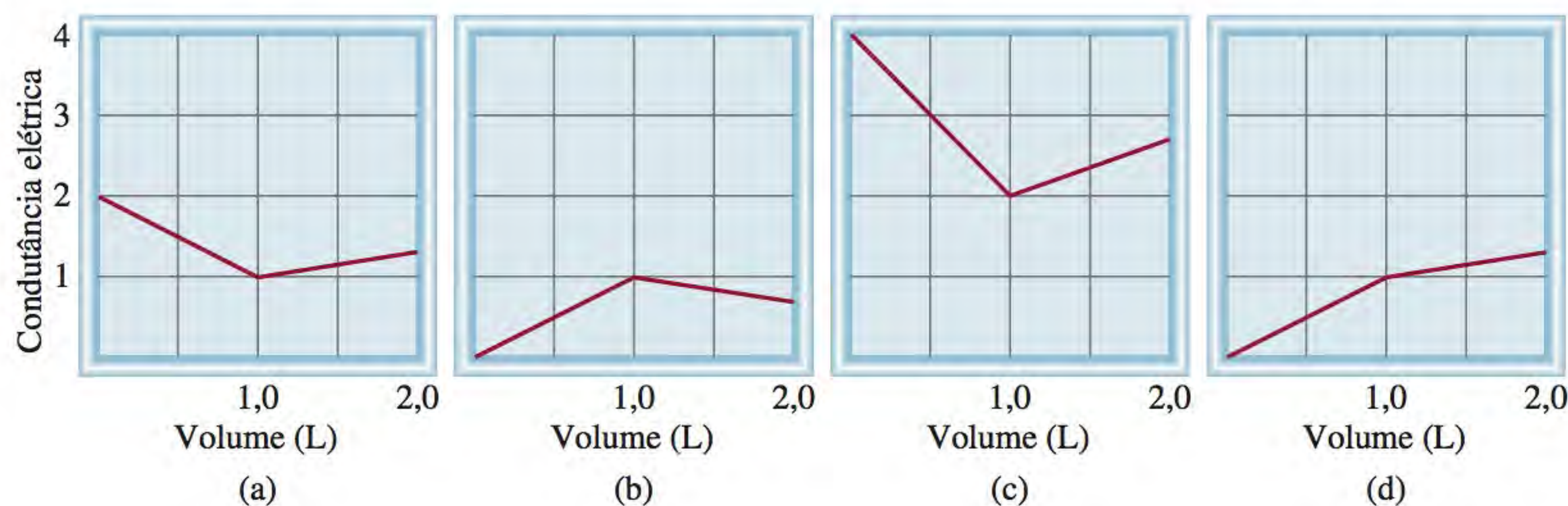
(1) Uma solução 1,0 *M* de KOH é adicionada a 1,0 L de $CH_3COOH$ 1,0 *M*.

(2) Uma solução 1,0 *M* de NaOH é adicionada a 1,0 L de HCl. 1,0 *M*

(3) Uma solução 1,0 *M* de $BaCl_2$ é adicionada a 1,0 L de $K_2SO_4$ 1,0 *M*.

(4) Uma solução 1,0 *M* de NaCl é adicionada a 1,0 L de $AgNO_3$ 1,0 *M*.

(5) Uma solução 1,0 *M* de $CH_3COOH$ é adicionada a 1,0 L de $NH_3$ 1,0 *M*.

Condutância elétrica
4
3
2
1
1,0 2,0
Volume (L)
(a)
1,0 2,0
Volume (L)
(b)
1,0 2,0
Volume (L)
(c)
1,0 2,0
Volume (L)
(d)

## Respostas dos exercícios

**4.1** (a) Insolúvel, (b) insolúvel, (c) solúvel. **4.2** $Al^{3+}(aq)$ + $3OH^-$ $(aq) \longrightarrow Al(OH)_3$ $(s)$. **4.3** (a) Base de Brønsted. (b) ácido de Brønsted. **4.4** (a) Equação molecular: $H_3PO_4$ $(aq)$ + 3NaOH $(aq) \longrightarrow Na_3PO_4$ $(aq)$ + $3H_2O(l)$; equação iônica: $H_3PO_4$ $(aq)$ + $3Na^+$ $(aq)$ + $3OH^-$ $(aq) \longrightarrow 3Na^+$ $(aq)$ + $PO_4^{3-}$ $(aq)$ + $3H_2O$ $(l)$; equação iônica simplificada: $H_3PO_4$ $(aq)$ + $3OH^-$ $(aq) \longrightarrow PO_4^{3-}$ $(aq)$ + $3H_2O$ $(l)$. **4.5** (a) P: +3, F: −1. (b) Mn: +7, O: −2. **4.6** (a) Reação de deslocamento de hidrogênio, (b) reação de combinação, (c) reação de desproporcionamento, (d) reação de deslocamento de metal. **4.7** 0,452 *M*. **4.8** 494 mL. **4.9** Diluir 34,2 mL de solução armazenada para 200 mL. **4.10** 92,02%. **4.11** 0,3822 g. **4.12** 10,1 mL **4.13** 204 mL.

MISTÉRIO QUÍMICO

## Quem matou Napoleão?

Após a derrota de Waterloo em 1815, Napoleão foi exilado para Santa Helena, uma pequena ilha no Oceano Atlântico, onde passou os últimos seis anos da sua vida. Nos anos 1960, amostras do seu cabelo foram analisadas e o resultado foi um elevado grau de arsênio, o que levou a pensar que o Imperador poderia ter sido envenenado. Os principais suspeitos eram o governador da ilha de Santa Helena, com quem Napoleão não mantinha um bom relacionamento, e a família real francesa, que queria evitar o seu regresso à França.

O arsênio elementar não é tão nocivo. Na verdade, o veneno usado é o óxido de arsênio(III), $As_2O_3$, um composto branco, solúvel em água, insípido e que, se administrado com frequência, torna-se difícil de detectar. Era conhecido antigamente como "pó da herança", pois, ao ser adicionado ao vinho do avô, acelerava a sua morte e o neto poderia tomar conta da herança mais rapidamente!

Em 1832, o químico inglês James Marsh inventou um novo procedimento para a detecção do arsênio. Este teste, agora conhecido como teste de Marsh, combina o hidrogênio, produzido pela reação do zinco com ácido sulfúrico, com uma amostra do suposto veneno. Se o $As_2O_3$ estiver presente na amostra, ele vai reagir com o hidrogênio, produzindo um gás tóxico, a arsina ($AsH_3$). Quando a arsina é aquecida, ela decompõe-se para formar arsênio, que é identificado pelo seu brilho metálico. O teste de Marsh é na realidade um dissuasor de assassinatos por $As_2O_3$. No entanto, ele foi inventado tarde demais para ser de qualquer valia para Napoleão, caso ele tenha sido, de fato, vítima de envenenamento por arsênio.

Montagem experimental para o teste de Marsh. Ácido sulfúrico é adicionado a zinco metálico e a uma solução de óxido de arsênio(III). O hidrogênio produzido reage com o $As_2O_3$, produzindo arsina ($AsH_3$). Por aquecimento, a arsina decompõe-se em arsênio elementar, de aspecto metálico, e hidrogênio gasoso.

Nos anos 1990, surgiram fatos novos sobre este caso, quando foi detectado arseniato de cobre ($CuHAsO_4$) em uma amostra de papel de parede do seu quarto de desenho. Este produto é um pigmento verde comumente utilizado no tempo de Napoleão. Da discussão surgiu a teoria de que o clima úmido de Santa Helena poderia ter provocado o aparecimento de mofo no papel de parede. Para se livrar do arsênio, os fungos do mofo poderiam tê-lo convertido em trimetil arsina [$(CH_3)_3As$], um composto volátil e altamente venenoso. A exposição prolongada a estes vapores pode ter arruinado a saúde de Napoleão, bem como ter contribuído para a presença de arsênio no seu organismo, embora esta não tenha sido a sua principal causa de morte. Esta nova teoria é embasada pelo fato de os convidados habituais de Napoleão sofrerem de distúrbios gastrointestinais e outros sintomas de envenenamento por arsênio e que a saúde deles melhorava sempre que passavam mais tempo nos jardins, o principal *hobby* na ilha.

Provavelmente nunca saberemos se a morte de Napoleão foi causada por envenenamento com arsênio intencional ou acidental, mas este exercício histórico é um exemplo fascinante do uso da análise química. A análise química tem um papel importante não só na química forense, mas também na pesquisa pura e em aplicações práticas, por exemplo, o controle de produtos comerciais e os diagnósticos médicos.

Uma amostra do cabelo de Napoleão.

## Questões químicas

1. A técnica utilizada para detectar o arsênio no cabelo de Napoleão denomina-se *ativação por nêutrons*. Quando o As-75 é bombardeado com um feixe de nêutrons de alta energia, ele é convertido no seu isótopo radioativo As-76. A energia dos raios $\gamma$ emitidos pelo isótopo radioativo é característica do arsênio e a intensidade desses raios indica qual é a quantidade de arsênio presente na amostra. Com esta técnica podem ser detectadas quantidades da ordem de 5 ng ($5 \times 10^{-9}$ g) de arsênio em amostras de 1 g de material. (a) Escreva os símbolos para os dois isótopos do As, evidenciando o número de massa e o número atômico. (b) Mencione duas vantagens da técnica de ativação por nêutrons, em vez da análise química, na detecção de arsênio.
2. O arsênio não é essencial para o corpo humano. (a) Considerando o seu posicionamento na Tabela Periódica, sugira uma razão para a sua toxicidade. (b) Além do cabelo, onde se deve analisar a acumulação deste elemento em uma suspeita de envenenamento?
3. O teste de Marsh para o arsênio envolve os seguintes passos: (a) produção de hidrogênio gasoso quando se juntam ácido sulfúrico e zinco metálico; (b) reação de hidrogênio com o óxido de As(III) para produzir arsina; (c) conversão da arsina a arsênio por aquecimento. Escreva as equações representativas dos passos referidos e identifique o tipo de reação em cada passo.

# 5 Gases



Vapor de água e metano foram recentemente detectados em quantidades significativas na atmosfera marciana. O metano pode ser liberado pela atividade geotérmica ou ser produzido por bactérias, alimentando as especulações de que pode haver vida em Marte.

## Neste capítulo

- Vamos começar examinando as substâncias que existem sob a forma gasosa e as suas propriedades gerais. (5.1)
- Vamos aprender unidades para representar a pressão dos gases e as características da pressão atmosférica. (5.2)
- A seguir vamos estudar a relação entre a pressão, o volume, a temperatura e a quantidade de um gás em termos de várias leis de gases. Veremos que estas leis são resumidas pela equação dos gases ideais, que pode ser usada para calcular a densidade ou a massa molar de um gás. (5.3 e 5.4)
- Vamos ver que a equação dos gases ideais pode ser usada para estudar a estequiometria que envolve gases. (5.5)
- Aprenderemos que o comportamento de uma mistura de gases pode ser expressa pela lei de Dalton das pressões parciais, que é uma extensão da equação dos gases ideais. (5.6)
- Vamos ver como a teoria cinética molecular dos gases, que se baseia nas propriedades das moléculas, pode ser usada para descrever as propriedades macroscópicas, como a pressão e a temperatura de um gás. Esta teoria permite-nos obter uma expressão para a velocidade de moléculas a uma dada temperatura e compreender fenômenos como a difusão e a efusão gasosas. (5.7)
- Finalmente, vamos estudar a correção para o comportamento não ideal de gases utilizando a equação de van der Waals. (5.8)

Em determinadas condições de pressão e temperatura, a maioria das substâncias pode existir em qualquer um dos três estados da matéria: sólido, líquido ou gasoso. A água, por exemplo, existe no estado sólido na forma de gelo, no estado líquido como água e no estado gasoso como vapor de água. As propriedades físicas de uma substância dependem, muitas vezes, do estado em que ela se encontra.

Os gases, o assunto deste capítulo, são, sob muitos aspectos, muito mais simples do que os líquidos e os sólidos. O movimento molecular nos gases é totalmente aleatório e as forças de atração entre as moléculas são tão pequenas que cada molécula se move livremente e de modo independente das outras. É fácil prever o comportamento dos gases quando eles são sujeitos a variações de temperatura e pressão. As leis que regem este comportamento têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento da teoria atômica da matéria e da teoria cinética molecular dos gases.

## 5.1 Substâncias que existem como gases

Vivemos no fundo de um oceano de ar cuja composição em volume é aproximadamente 78% de $N_2$, 21% de $O_2$ e 1% de outros gases, incluindo $CO_2$. Nos dias de hoje, a química desta mistura gasosa vital tornou-se alvo de grande atenção por parte de todos os interessados nos efeitos perniciosos da poluição atmosférica. A química da atmosfera e dos gases poluentes é discutida no Capítulo 20. Por ora, focaremos o comportamento das substâncias que existem como gases nas condições atmosféricas normais que, por definição, têm temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera (atm).

A Figura 5.1 mostra os elementos que são gases nas condições atmosféricas normais. Note que o hidrogênio, o nitrogênio, o oxigênio, o flúor e o cloro existem como moléculas gasosas diatômicas: $H_2$, $N_2$, $O_2$, $F_2$ e $Cl_2$. O alótropo do oxigênio, ozônio ($O_3$), também é um gás à temperatura ambiente. Todos os elementos do Grupo 18, os gases nobres, são gases monoatômicos: He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn.

Os compostos iônicos não existem na forma gasosa a 25°C e 1 atm porque os cátions e os ânions em um sólido iônico estão ligados por forças eletrostáticas muito intensas; isto é, forças entre cargas positivas e negativas. Para vencer estas atrações, devemos usar uma grande quantidade de energia, o que, na prática, significa aquecer fortemente o sólido. Em condições normais, tudo o que podemos fazer é fundir o sólido; por exemplo, NaCl funde à temperatura de 801°C. Para vaporizá-lo, teríamos de elevar a temperatura acima dos 1000°C.

O comportamento dos compostos moleculares é mais variável. Alguns, por exemplo, CO, $CO_2$, HCl, $NH_3$ e $CH_4$ (metano), são gases, mas a maioria dos

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | | | | | | |

**Figura 5.1** Elementos que existem como gases a 25°C e 1 atm. Os gases nobres (os elementos do Grupo 18) são monoatômicos; os demais elementos existem como moléculas diatômicas. O ozônio ($O_3$) também é um gás.

**Tabela 5.1** Exemplos de substâncias que são gases a 1 atm e a 25°C

| Elementos | Compostos |
|---|---|
| $H_2$ (hidrogênio molecular) | HF (fluoreto de hidrogênio) |
| $N_2$ (nitrogênio molecular) | HCl (cloreto de hidrogênio) |
| $O_2$ (oxigênio molecular) | CO (monóxido de carbono) |
| $O_3$ (ozônio) | $CO_2$ (dióxido de carbono) |
| $F_2$ (flúor molecular) | $CH_4$ (metano) |
| $Cl_2$ (cloro molecular) | $NH_3$ (amônia) |
| He (hélio) | NO (óxido nítrico) |
| Ne (nêonio) | $NO_2$ (dióxido de nitrogênio) |
| Ar (argônio) | $N_2O$ (óxido nitroso) |
| Kr (criptônio) | $SO_2$ (dióxido de enxofre) |
| Xe (xenônio) | $H_2S$ (sulfeto de hidrogênio) |
| Rn (radônio) | HCN (cianeto de hidrogênio)* |

* O ponto de ebulição do HCN é de 26°C, mas é suficientemente próximo da temperatura ambiente para o qualificar como gás nas condições atmosféricas normais.

Apesar de "gás" e "vapor" serem muitas vezes usados como sinônimos, há uma diferença entre estas palavras. Um gás é uma substância que está normalmente no estado gasoso a temperaturas e pressões usuais; um vapor é a forma gasosa de qualquer substância que é um líquido ou um sólido a temperaturas e pressões normais. Portanto, a 25°C e à pressão de 1 atm, fala-se do vapor de água e do gás oxigênio.

compostos moleculares é líquida ou sólida à temperatura ambiente. No entanto, ao serem aquecidos, transformam-se mais facilmente em gases do que os compostos iônicos. Em outras palavras, os compostos moleculares normalmente vaporizam-se a temperaturas muito mais baixas do que os compostos iônicos. Não há regras simples que nos ajudem a determinar se certo composto molecular é um gás nas condições atmosféricas normais. Para saber isso, precisamos compreender a natureza e a ordem de grandeza das forças de atração existentes entre as moléculas, designadas *forças intermoleculares* (discutidas no Capítulo 11). Em geral, quanto mais intensas forem estas atrações, menos provável é que o composto seja um gás a temperaturas próximas da temperatura ambiente.

Dos gases apresentados na Tabela 5.1, só o $O_2$ é essencial para a nossa sobrevivência. O sulfeto de hidrogênio ($H_2S$) e o cianeto de hidrogênio (HCN) são venenos letais. Outros são ligeiramente menos tóxicos, como CO, $NO_2$, $O_3$ e $SO_2$. Os gases He, Ne e Ar são quimicamente inertes, isto é, não reagem com qualquer outra substância. A maioria dos gases é incolor. Dos gases indicados na Tabela 5.1, apenas $F_2$, $Cl_2$ e $NO_2$ são coloridos. A cor castanha escura do $NO_2$ é, por vezes, visível no ar poluído. Todos os gases têm as seguintes características físicas:

- Os gases tomam o volume e a forma dos recipientes onde estão contidos.
- O estado gasoso é o mais compressível dos estados da matéria.
- Dois ou mais gases contidos no mesmo recipiente misturam-se completamente e de um modo homogêneo.
- Os gases têm densidades muito mais baixas do que os líquidos e os sólidos.

Gás $NO_2$.

## 5.2 Pressão de um gás

Quando os gases entram em contato com uma superfície, eles exercem pressão sobre ela porque as moléculas dos gases estão em movimento constante. O ser humano está tão bem adaptado fisiologicamente à pressão do ar que ele, em geral, não a percebe.

A existência da pressão atmosférica é fácil de demonstrar. Um exemplo cotidiano é a capacidade de beber um líquido com um canudinho. A aspiração do ar que se encontra dentro do canudinho reduz a pressão interior. A pressão atmosférica exercida sobre o líquido o faz subir para substituir o ar que foi aspirado.

## Unidades SI de pressão

A pressão é uma das propriedades dos gases mais fáceis de medir. Para compreender como medir a pressão de um gás, é importante saber como se derivam as unidades de medida. Comecemos pela velocidade e pela aceleração.

A *velocidade* define-se como a variação da distância com o tempo, isto é,

$$\text{velocidade} = \frac{\text{distância percorrida}}{\text{tempo}}$$

As unidades SI para a velocidade são m/s, embora também se use cm/s.

A *aceleração* é a variação da velocidade com o tempo, ou seja,

$$\text{aceleração} = \frac{\text{variação de velocidade}}{\text{tempo}}$$

A aceleração mede-se em $m/s^2$ (ou $cm/s^2$).

A segunda lei do movimento, formulada por Sir Isaac Newton[1] no final do século XVII, define outra unidade, a *força*, a partir da qual se derivam as unidades de pressão. De acordo com esta lei,

$$\text{força} = \text{massa} \times \text{aceleração}$$

Neste contexto, a *unidade SI da força* é o ***newton (N)***, em que

1 N é aproximadamente equivalente à força da gravidade que a Terra exerce sobre uma maçã.

$$1\ \text{N} = 1\ \text{kg m/s}^2$$

Finalmente, define-se ***pressão*** como *a força aplicada por unidade de área:*

$$\text{pressão} = \frac{\text{força}}{\text{área}}$$

A unidade SI de pressão é o ***pascal (Pa),***[2] definido como *um newton por metro quadrado:*

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{N/m}^2$$

## Pressão atmosférica

Os átomos e as moléculas dos gases na atmosfera, bem como os constituintes de toda a matéria, estão sujeitos à força da gravidade da Terra. Como consequência, a atmosfera é muito mais densa perto da Terra do que a grandes altitudes. (O ar fora da cabine pressurizada de um avião a 9 km é demasiado rarefeito para respirar.) De fato, a densidade do ar diminui muito rapidamente à medida que a distância à Terra aumenta. Verifica-se experimentalmente que até uma altitude de 6,4 km se tem já 50% da atmosfera, até 16 km, 90%, e até 32 km, 99%. Não é de admirar que, quanto mais denso for o ar, maior é a pressão que ele exerce. A força suportada por qualquer área exposta à atmosfera terrestre é igual *ao peso exercido por uma coluna de ar sobre essa área*. A ***pressão atmosférica*** *é a pressão exercida pela atmosfera terrestre* (Figura 5.2). O valor da pressão atmosférica depende do local, da temperatura e das condições meteorológicas.

A pressão atmosférica é exercida apenas para baixo, como se pode inferir pela sua definição? Imagine o que aconteceria, então, se segurássemos uma

Coluna de ar

**Figura 5.2** Uma coluna de ar que se estende do nível do mar até à alta atmosfera.

[1] Isaac Newton (1642-1726). Matemático, físico e astrônomo inglês. Muitos consideram Newton um dos dois maiores físicos do mundo (o outro é Albert Einstein). Não há praticamente nenhum ramo da física onde Newton não tenha alguma contribuição significativa. O seu livro *Principia*, publicado em 1687, constitui um marco na história da ciência.

[2] Blaise Pascal (1623-1662). Matemático e físico francês. O trabalho de Pascal estende-se pela matemática e pela física, particularmente na área da hidrodinâmica (o estudo do movimento de fluidos). Pascal também inventou uma calculadora.

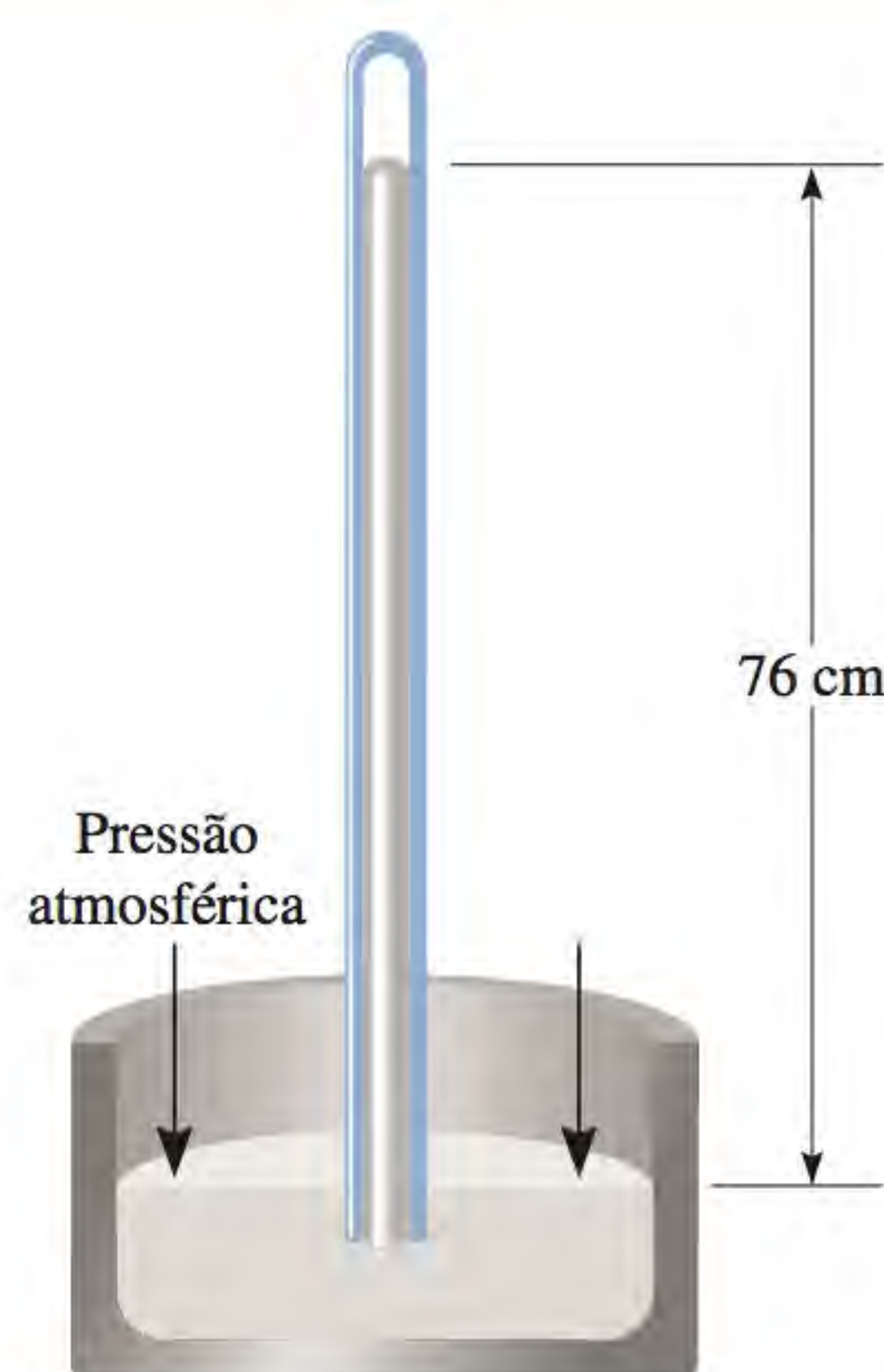



**Figura 5.3** Barômetro para medir a pressão atmosférica. Na parte superior do tubo, sobre o mercúrio, existe vácuo. A coluna de mercúrio é suportada pela pressão atmosférica.

folha de papel (com ambas as mãos) acima da nossa cabeça. Esperaríamos que a folha de papel se dobrasse devido à pressão atmosférica nela exercida, mas isso não se verifica. A razão é que o ar, tal como a água, é um fluido. A pressão exercida sobre um objeto em um líquido provém de todos os sentidos – de baixo, de cima, da esquerda e da direita. Ao nível molecular, a pressão atmosférica é explicada pelas colisões entre as moléculas do ar com qualquer superfície com a qual entrem em contato. O valor da pressão depende da frequência e da intensidade do impacto das moléculas com a superfície. Daí concluímos que há o mesmo número de moléculas colidindo com o papel vindas tanto de cima quanto de baixo, por isso o papel permanece plano.

Como se mede a pressão atmosférica? O ***barômetro*** é provavelmente *o instrumento mais conhecido para medir a pressão atmosférica*. Um barômetro simples é constituído por um tubo de vidro longo, fechado em uma das extremidades e cheio de mercúrio. Se o tubo for cuidadosamente invertido sobre uma tina com mercúrio de modo que não haja entrada de ar, algum mercúrio fluirá do tubo para a tina, criando-se um vácuo na parte superior do tubo (Figura 5.3). O peso do mercúrio que permanece no tubo é suportado pela pressão atmosférica que atua na superfície do mercúrio na tina. A ***pressão atmosférica padrão (1 atm)*** *é igual à pressão que suporta uma coluna de mercúrio com exatamente 760 milímetros (ou 76 cm) de altura a 0°C no nível do mar.* Em outras palavras, uma atmosfera padrão é igual à pressão de 760 mmHg, onde o mmHg representa a pressão exercida por uma coluna de mercúrio com 1 milímetro de altura. A unidade mmHg também se chama *torr*, em homenagem ao cientista italiano Evangelista Torricelli,[3] que inventou o barômetro. Assim,

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

e

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \quad \text{(exatamente)}$$

A relação entre atmosfera e pascal (ver Apêndice 2) é

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101.325 \text{ Pa} \\ &= 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

e, como 1000 Pa = 1 kPa (kilopascal),

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Os Exemplos 5.1 e 5.2 mostram a conversão de mmHg para atm e kPa.

## Exemplo 5.1

A pressão no exterior de um avião a jato voando a uma grande altitude é consideravelmente mais baixa do que a pressão atmosférica ao nível do mar. O ar dentro da cabine tem de ser pressurizado para proteger os passageiros. Qual é a pressão na cabine, em atmosferas, se a leitura do barômetro for 688 mmHg?

***Estratégia*** Dado que 1 atm = 760 mmHg, para obter a pressão em atmosferas é necessário o seguinte fator de conversão:

$$\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

[3] Evangelista Torricelli (1608-1647). Matemático italiano. Acredita-se que Torricelli tenha sido a primeira pessoa a reconhecer a existência da pressão atmosférica.

***Resolução*** A pressão na cabine é dada por:

$$\text{pressão} = 688 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$
$$= 0{,}905 \text{ atm}$$

Problema semelhante: 5.13.

***Exercício*** Converta 749 mmHg em atmosferas.

## Exemplo 5.2

Em certos dias, a pressão atmosférica na cidade de São Francisco é de 732 mmHg. Qual é a pressão em kPa?

***Estratégia*** Foi pedido para converter mmHg para kPa. Como

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

é necessário o seguinte fator de conversão:

$$\frac{1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}}$$

***Resolução*** A pressão em kPa é

$$\text{pressão} = 732 \text{ mmHg} \times \frac{1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}}$$
$$= 9{,}76 \times 10^4 \text{ Pa}$$
$$= 97{,}6 \text{ kPa}$$

Problema semelhante: 5.14.

***Exercício*** Converta 295 mmHg em quilopascal.

### Revisão de conceitos

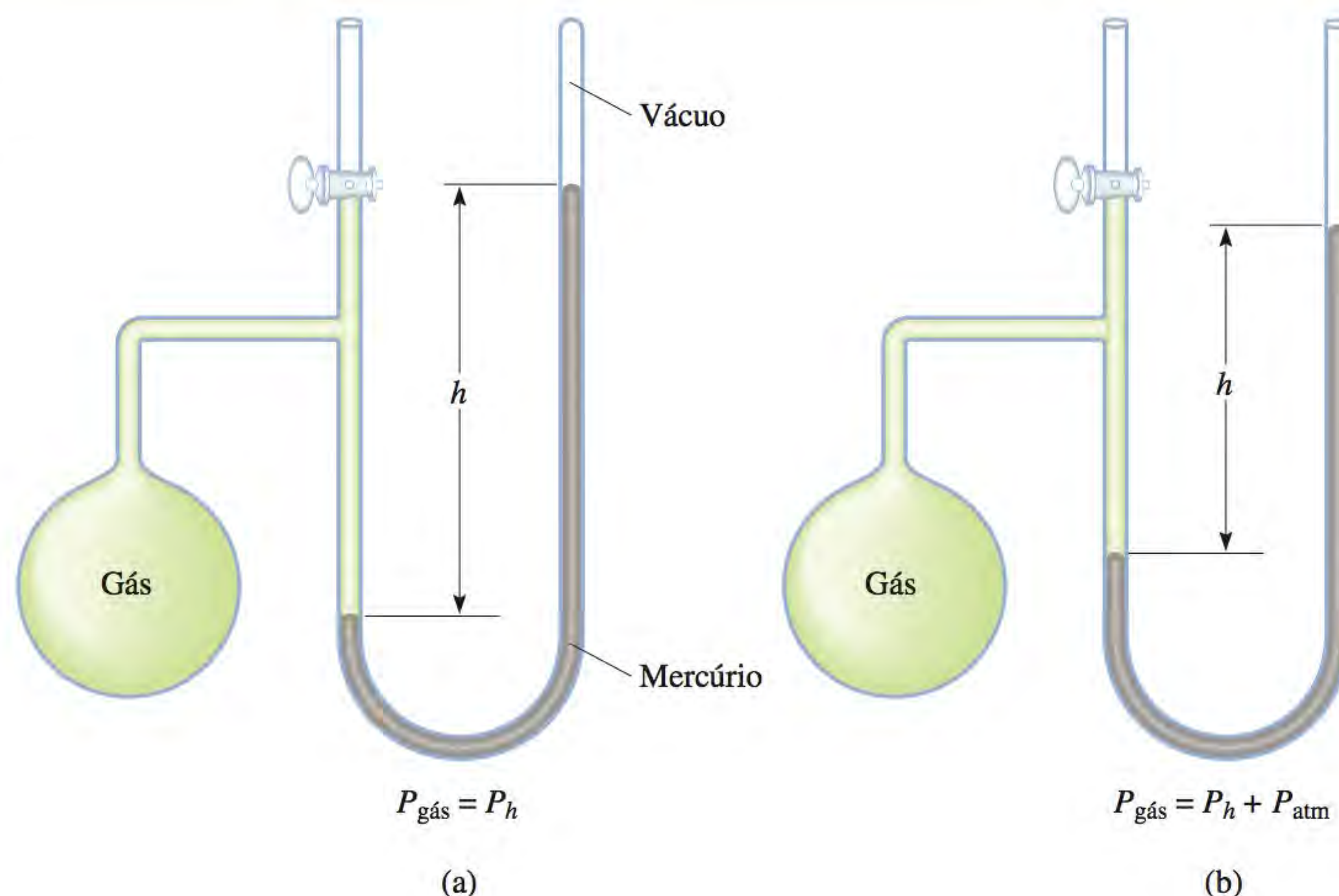
Coloque em ordem crescente as seguintes pressões: (a) 736 mmHg, (b) 0,928 atm, (c) 728 torr, (d) $1{,}12 \times 10^5$ Pa.

Um ***manômetro*** *é um dispositivo que serve para medir a pressão dos gases quando eles não se encontram na atmosfera.* O princípio de funcionamento de um manômetro é semelhante ao do barômetro. Há dois tipos de manômetros, mostrados na Figura 5.4. O *manômetro de tubo fechado* é utilizado para medir pressões inferiores à pressão atmosférica [Figura 5.4(a)], enquanto o *manômetro de tubo aberto* é mais indicado para medir pressões iguais ou superiores à pressão atmosférica [Figura 5.4(b)].

Quase todos os barômetros e muitos manômetros usam mercúrio como fluido de trabalho, apesar de ele ser uma substância tóxica com um vapor prejudicial. A justificativa é que o mercúrio tem uma densidade muito elevada (13,6 g/mL) em comparação com a maior parte dos outros líquidos. Uma vez que a altura do líquido em uma coluna é inversamente proporcional à respectiva densidade, esta propriedade permite a construção de pequenos manômetros e barômetros manuseáveis.

### Revisão de conceitos

É mais fácil beber água por um canudinho no pico ou na base do Monte Everest?

**Figura 5.4** Dois tipos de manômetros usados para medir as pressões de gases. (a) Pressão do gás pode ser inferior ou superior à atmosférica. (b) Pressão do gás é superior à atmosférica.



## 5.3 Leis dos gases

As leis dos gases que vamos estudar neste capítulo resumem os resultados de inúmeras experiências feitas ao longo de séculos sobre as propriedades físicas dos gases. As leis dos gases são generalizações importantes sobre o comportamento macroscópico das substâncias gasosas, e têm desempenhado um papel primordial no desenvolvimento de muitas ideias na química.

### Relação pressão-volume: lei de Boyle

Animação
Leis dos gases

No século XVII, Robert Boyle[4] estudou o comportamento dos gases de modo sistemático e quantitativo. Em uma série de estudos, Boyle investigou a relação pressão-volume de uma amostra gasosa (Tabela 5.2). Note que, à medida que a pressão ($P$) aumenta à temperatura constante, o volume ($V$) ocupado por uma dada quantidade de gás diminui. Compare o primeiro ponto à pressão de 724 mmHg e volume de 1,50 (em unidades arbitrárias) com o último ponto à pressão de 2250 mmHg e volume de 0,58. É evidente uma relação inversa entre a pressão e o volume de um gás à temperatura constante. Quando a pressão aumenta, o volume ocupado pelo gás diminui. Inversamente, se a pressão aplicada diminuir, o volume que o gás ocupa aumenta. Esta relação é conhecida atualmente como ***lei de Boyle***, *que estabelece que a pressão de uma certa quantidade de gás mantida à temperatura constante é inversamente proporcional ao volume do gás.*

**Tabela 5.2** Relações típicas pressão-volume obtidas por Boyle

| $P$ (mmHg) | 724 | 869 | 951 | 998 | 1230 | 1893 | 2250 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ (unidades arbitrárias) | 1,50 | 1,33 | 1,22 | 1,18 | 0,94 | 0,61 | 0,58 |
| PV | $1,09 \times 10^3$ | $1,16 \times 10^3$ | $1,16 \times 10^3$ | $1,18 \times 10^3$ | $1,2 \times 10^3$ | $1,2 \times 10^3$ | $1,3 \times 10^3$ |

[4] Robert Boyle (1627-1691). Químico e físico inglês. Embora Boyle esteja normalmente associado à lei dos gases que leva o seu nome, ele apresentou muitas outras contribuições significativas na química e na física. Apesar de muitas vezes estar em conflito com os cientistas de sua época, o seu livro *O Químico Cético* (1661) influenciou diversas gerações de químicos.

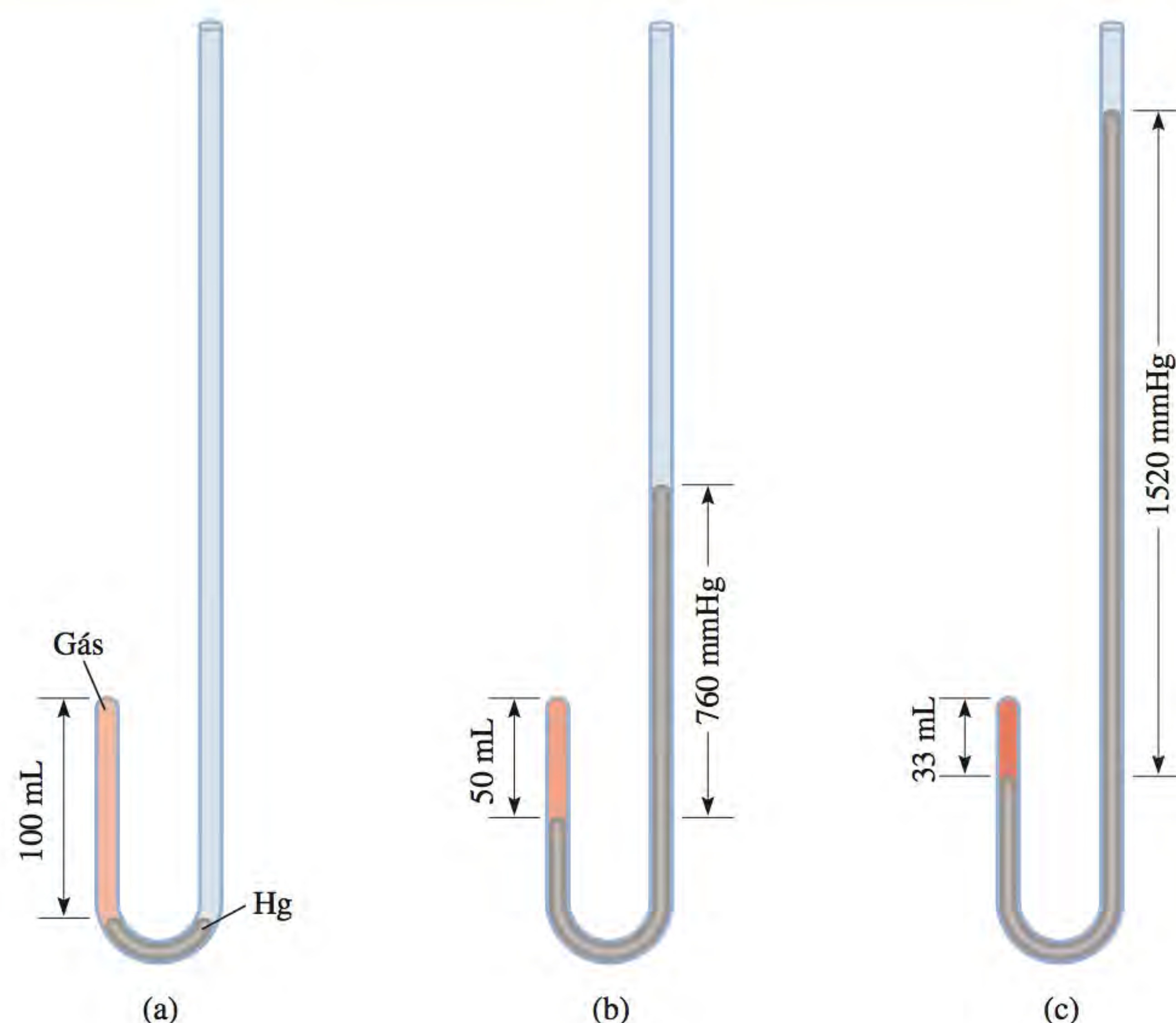



**Figura 5.5** Dispositivo para estudar a relação entre a pressão e o volume de um gás. (a) Os níveis de mercúrio são iguais e a pressão do gás é igual à pressão atmosférica (760 mmHg). O volume de gás é de 100 mL. (b) Duplicar a pressão pela adição de mercúrio reduz o volume de gás para 50 mL. (c) Triplicar a pressão diminui o volume de gás para um terço do seu valor original. A temperatura e a quantidade do gás são mantidas constantes.

**A pressão aplicada sobre o gás é igual à pressão do gás.**

O dispositivo usado por Boyle nesta experiência era muito simples (Figura 5.5). Na Figura 5.5(a), a pressão exercida no gás pelo mercúrio adicionado ao tubo é igual à pressão atmosférica, e o volume do gás é 100 mL. (Note que o tubo é aberto na parte superior, estando, portanto, exposto à pressão atmosférica.) Na Figura 5.5(b), foi adicionado mercúrio para duplicar a pressão sobre o gás, e o seu volume diminuiu para 50 mL. Triplicar a pressão sobre o gás diminui o seu volume para um terço do valor original [Figura 5.5(c)].

Podemos escrever uma expressão matemática que evidencia a relação inversa entre a pressão e o volume:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

onde o símbolo $\propto$ significa *proporcional a.* Para mudar $\propto$ para um sinal de igual, devemos escrever

$$P = k_1 \times \frac{1}{V} \tag{5.1a}$$

onde $k_1$ é uma constante designada por *constante de proporcionalidade.* A Equação (5.1a) é a expressão da lei de Boyle. Rearranjando a Equação (5.1a), obtém-se

$$PV = k_1 \tag{5.1b}$$

Esta forma da lei de Boyle diz que o produto da pressão pelo volume de um gás é constante para uma dada quantidade de gás à temperatura constante. O diagrama na parte superior da Figura 5.6 representa esquematicamente a lei de Boyle. A quantidade $n$ é o número de mols de um gás e $R$ é uma constante que será definida na Seção 5.4. Veremos nesta seção que a constante de proporcionalidade $k_1$ nas Equações (5.1) é igual a $nRT$.

O conceito de uma quantidade ser proporcional a outra e o uso de uma constante de proporcionalidade podem ser clarificados pela seguinte analogia. A receita diária de um cinema depende do preço dos ingressos (em reais por

Diminuindo ou aumentando o volume de um gás à temperatura constante

P P P

Volume diminui (Pressão aumenta)

Volume aumenta (Pressão diminui)

Lei de Boyle

Lei de Boyle

$P = (nRT)\frac{1}{V}$ *nRT é constante*

Aquecendo ou resfriando um gás sob pressão constante

P P P

Temperatura mais baixa (Volume diminui)

Temperatura mais alta (Volume aumenta)

Lei de Charles

$V = \left(\frac{nR}{P}\right)T$ $\frac{nR}{P}$ é constante

Lei de Charles

Aquecendo ou resfriando um gás a volume constante

P P P

Temperatura mais baixa (Pressão diminui)

Temperatura mais alta (Pressão aumenta)

Lei de Charles

$P = \left(\frac{nR}{V}\right)T$ $\frac{nR}{V}$ é constante

Relação entre o volume e a quantidade de gás a pressão e temperatura constantes

P P P

Cilindro de gás

Remoção de gás (Volume diminui)

Adição de moléculas de gás (Volume aumenta)

Válvula

Lei de Avogadro

$V = \left(\frac{RT}{P}\right)n$ $\frac{RT}{P}$ é constante

**Figura 5.6** Ilustrações esquemáticas das leis de Boyle, de Charles e de Avogadro.

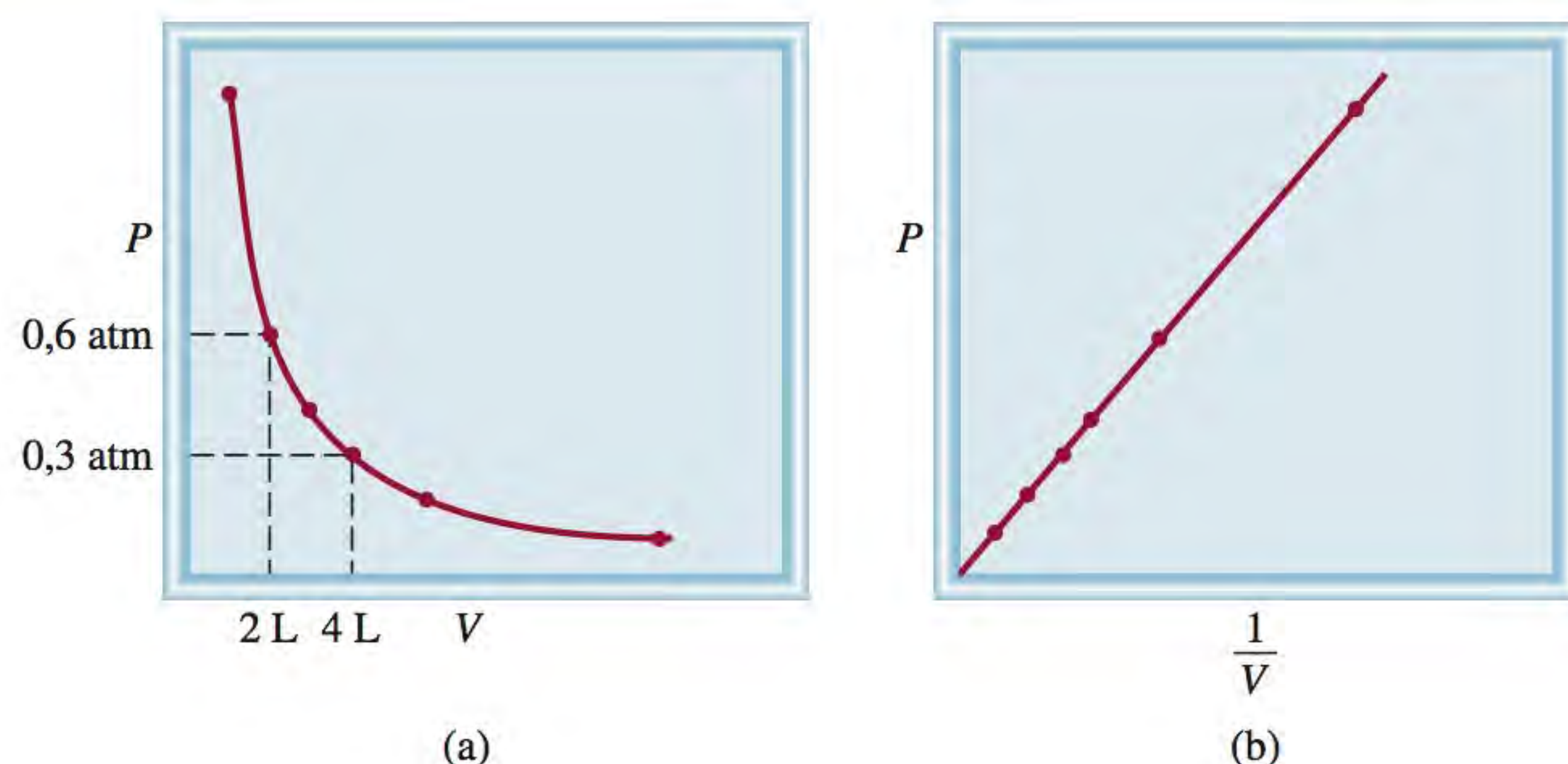



Figura 5.7 Variação do volume de uma amostra de gás com a pressão exercida sobre ele, à temperatura constante. (a) $P$ em função de $V$. Note que o volume do gás duplica quando a pressão se reduz à metade. (b) $P$ em função de $1/V$. A inclinação da reta é igual a $k_1$.

ingresso) e do número de ingressos vendidos. Supondo que o cinema tenha um preço único para todos os ingressos, podemos escrever

$$\text{receitas} = (\text{reais/ingresso}) \times \text{número de ingressos vendidos}$$

Uma vez que o número de ingressos varia de dia para dia, diz-se que as receitas em um determinado dia são proporcionais ao número de ingressos vendidos:

$$\begin{aligned} \text{receitas} &\propto \text{número de ingressos vendidos} \\ &= C \times \text{número de ingressos vendidos} \end{aligned}$$

onde $C$, a constante de proporcionalidade, é o preço por ingresso.

Na Figura 5.7 são mostradas duas maneiras convencionais de exprimir graficamente as descobertas de Boyle. A Figura 5.7(a) é uma representação gráfica da equação $PV = k_1$; a Figura 5.7(b) representa a equação equivalente $P = k_1 \times 1/V$. Note que esta última equação tem a forma de uma equação linear $y = mx + b$, onde $b = 0$ e $m = k_1$.

Embora os valores individuais de pressão e volume possam variar muito para uma dada amostra de gás, desde que a temperatura permaneça constante e a quantidade de gás não varie, $P$ vezes $V$ é sempre igual à mesma constante. Portanto, para uma dada amostra de gás sujeita a dois conjuntos de condições diferentes e à mesma temperatura, podemos escrever:

$$P_1V_1 = k_1 = P_2V_2$$

ou

$$P_1V_1 = P_2V_2 \tag{5.2}$$

onde $V_1$ e $V_2$ são os volumes às pressões $P_1$ e $P_2$, respectivamente.

## Relação temperatura-volume: lei de Charles e Gay-Lussac

A lei de Boyle baseia-se no fato de a temperatura do sistema permanecer constante. Mas, suponhamos que a temperatura varie: como uma variação na temperatura afeta o volume e a pressão de um gás? Comecemos pelo efeito da temperatura no volume. Os primeiros proponentes desta relação foram os cientistas franceses Jacques Charles[5] e Joseph Gay-Lussac.[6] Os seus estudos mostraram que, à pressão constante, o volume de uma amostra gasosa aumenta quando o gás for

[5] Jacques Alexandre César Charles (1746-1823). Físico francês e professor muito dotado, inventou aparelhos científicos e foi a primeira pessoa a usar hidrogênio para encher balões.

[6] Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Químico e físico francês. Tal como Charles, Gay-Lussac era também um entusiasta por balões. Uma vez subiu a uma altitude de 6000 m para colher amostras de ar para análise.

**Figura 5.8** Variação do volume de uma amostra de gás com a temperatura, à pressão constante. A pressão exercida sobre o gás é a soma da pressão atmosférica e da pressão devida ao peso do mercúrio.

aquecido e diminui quando ele for resfriado (Figura 5.8). As relações quantitativas que envolvem estas variações de temperatura e volume são extraordinariamente consistentes. Por exemplo, observa-se um fenômeno interessante quando se estuda a relação temperatura-volume a várias pressões. A qualquer pressão, o gráfico do volume em função da temperatura é uma linha reta. Extrapolando a reta até o volume nulo, encontra-se o valor de −273,15°C na interseção com o eixo da temperatura. A qualquer outra pressão, obtém-se uma reta diferente para o gráfico do volume em função da temperatura, mas o valor da temperatura para o volume nulo continua o *mesmo*, −273,15°C (Figura 5.9). (Na prática, só podemos medir o volume de um gás em uma gama limitada de temperaturas, porque todos os gases se condensam a temperaturas baixas para formar líquidos.)

Em 1848, Lord Kelvin[7] compreendeu o significado deste fenômeno. Ele identificou a temperatura −273,15°C *como zero absoluto, o valor de temperatura mais baixo que é possível atingir teoricamente*. Tomando o ***zero absoluto*** como ponto de partida (ver Seção 1.7), ele construiu uma ***escala absoluta de temperaturas***, hoje chamada ***escala Kelvin de temperaturas***. Na escala Kelvin, um kelvin (K) tem o mesmo valor que um grau Celsius. A única diferença entre a escala absoluta de temperaturas e a escala Celsius é que a posição do zero está deslocada. Os pontos importantes na correspondência das duas escalas são os seguintes:

Em condições experimentais especiais, os cientistas têm conseguido atingir temperaturas que diferem do zero absoluto em pequenas frações de kelvin.

| | Escala Kelvin | Escala Celsius |
|---|---|---|
| Zero absoluto | 0 K | −273,15°C |
| Ponto de congelamento da água | 273,15 K | 0°C |
| Ponto de ebulição da água | 373,15 K | 100°C |

A conversão entre °C e K é apresentada na página 16. Na maior parte dos cálculos, usaremos 273 em vez de 273,15 para relacionar K com °C. Por convenção, usa-se $T$ para a temperatura absoluta (kelvin) e $t$ para a temperatura na escala Celsius.

A dependência do volume de um gás relativamente à temperatura é dada por

$$V \propto T$$
$$V = k_2 T$$

Lembre-se de que, nos cálculos que envolvem a lei dos gases, a temperatura deve ser em kelvins.

ou

$$\frac{V}{T} = k_2 \tag{5.3}$$

onde $k_2$ é a constante de proporcionalidade. A Equação (5.3) é conhecida como ***lei de Charles e Gay-Lussac***, ou simplesmente ***lei de Charles***, que estabelece que *o volume de uma certa quantidade de gás, mantendo-se a pressão constan-*

**Figura 5.9** Variação do volume de uma amostra de gás com a temperatura, à pressão constante. Cada reta representa a variação a uma dada pressão. As pressões aumentam de $P_1$ a $P_4$. Todos os gases acabam por condensar (tornar-se líquidos) se forem resfriados a temperaturas suficientemente baixas; as partes contínuas das retas representam a região onde a temperatura é superior ao ponto de condensação. Quando estas retas são extrapoladas ou prolongadas (partes tracejadas), elas intersectam-se no ponto que representa o volume nulo e a temperatura de −273,15°C.

[7] William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907). Matemático e físico escocês. Kelvin realizou trabalhos importantes em diversos ramos da física.

*te, é diretamente proporcional à temperatura absoluta do gás*. A lei de Charles também é ilustrada na Figura 5.6. Vemos que a constante de proporcionalidade $k_2$ na Equação (5.3) é igual a $nR/P$.

Tal como fizemos para as relações pressão-volume à temperatura constante, podemos comparar dois conjuntos de condições volume-temperatura para uma dada amostra de gás à pressão constante. A partir da Equação (5.3), podemos escrever

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

ou

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \tag{5.4}$$

onde $V_1$ e $V_2$ são os volumes do gás às temperaturas $T_1$ e $T_2$ (ambas em kelvin), respectivamente.

A lei de Charles, expressa de outra forma mostra que, para uma determinada quantidade de gás ocupando um certo volume, a pressão do gás é proporcional à temperatura

$$P \propto T$$
$$P = k_3T$$

ou

$$\frac{P}{T} = k_3 \tag{5.5}$$

Da Figura 5.6 vemos que $k_3 = nR/V$. Recorrendo à Equação (5.5), temos:

$$\frac{P_1}{T_1} = k_3 = \frac{P_2}{T_2}$$

ou

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \tag{5.6}$$

onde $P_1$ e $P_2$ são as pressões do gás às temperaturas $T_1$ e $T_2$, respectivamente.

### Revisão de conceitos

Compare as variações de volume quando a temperatura de um gás é duplicada à pressão constante (a) de 200 K para 400 K e (b) de 200°C para 400°C.

## Relação volume-quantidade: lei de Avogadro

O trabalho do cientista italiano Amadeo Avogadro complementou os estudos de Boyle, Charles e Gay-Lussac. Em 1811, ele publicou a hipótese de que, à mesma temperatura e pressão, volumes iguais de gases diferentes contêm o mesmo número de moléculas (ou átomos se o gás for monoatômico). Disso resulta que o volume de qualquer gás deve ser proporcional ao número de mols de moléculas presentes; isto é,

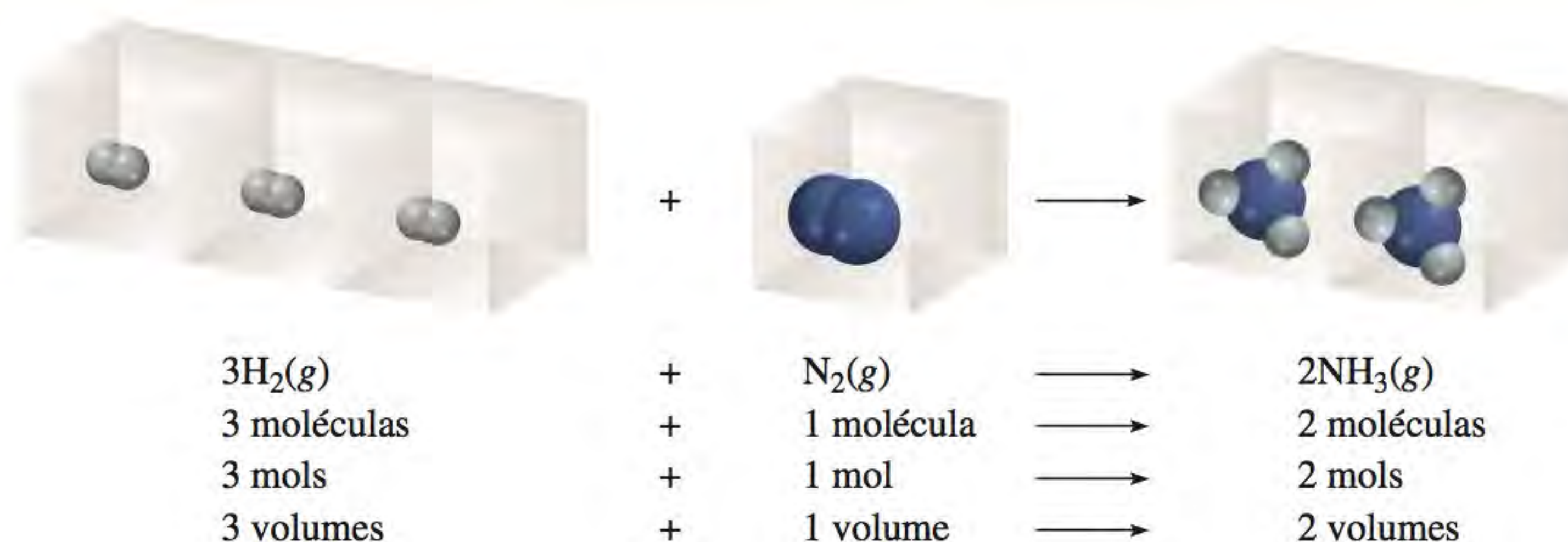
Avogadro foi referido pela primeira vez na Seção 3.2.

$$V \propto n$$

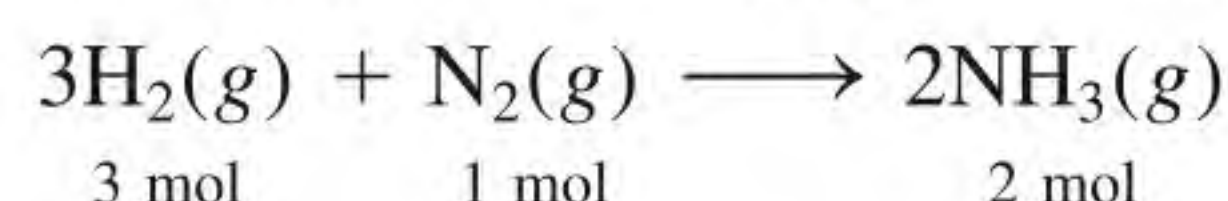
$$V = k_4n \tag{5.7}$$

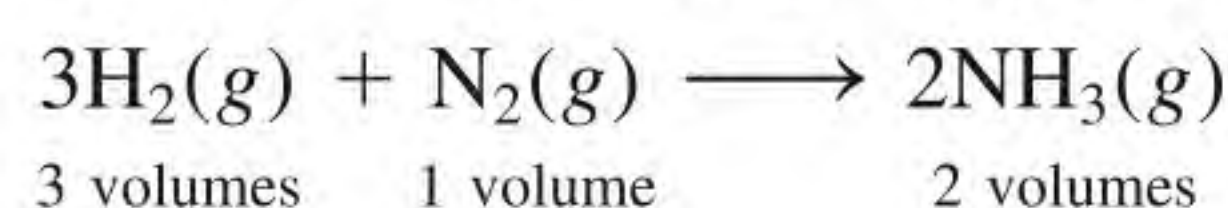
onde $n$ representa o número de mols e $k_4$ é a constante de proporcionalidade. A Equação (5.7) é a expressão matemática da ***lei de Avogadro***, que diz que, *a*

**Figura 5.10** Relação entre os volumes dos gases em uma reação química. A razão entre o volume de hidrogênio e de nitrogênio moleculares é 3:1 e entre o volume de amônia (o produto) e de hidrogênio e nitrogênio moleculares combinados (os reagentes) é 2:4 ou 1:2.

| $3H_2(g)$ | + | $N_2(g)$ | ⟶ | $2NH_3(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 3 moléculas | + | 1 molécula | ⟶ | 2 moléculas |
| 3 mols | + | 1 mol | ⟶ | 2 mols |
| 3 volumes | + | 1 volume | ⟶ | 2 volumes |

*pressão e temperatura constantes, o volume de um gás é diretamente proporcional ao número de mols do gás.* Da Figura 5.6 vemos que $k_4 = RT/P$.

A lei de Avogadro postula que, quando dois gases reagem um com o outro, os volumes reacionais estão um para o outro em uma razão simples. Se o produto for um gás, o seu volume está relacionado com o volume dos reagentes por uma razão simples (um fato já demonstrado por Gay-Lussac). Consideremos, por exemplo, a síntese da amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio moleculares:

$$\underset{3\ \text{mol}}{3H_2(g)} + \underset{1\ \text{mol}}{N_2(g)} \longrightarrow \underset{2\ \text{mol}}{2NH_3(g)}$$

Uma vez que, à mesma pressão e temperatura, os volumes dos gases são diretamente proporcionais ao número de mols de gás, agora podemos escrever:

$$\underset{3\ \text{volumes}}{3H_2(g)} + \underset{1\ \text{volume}}{N_2(g)} \longrightarrow \underset{2\ \text{volumes}}{2NH_3(g)}$$

A razão entre os volumes de hidrogênio e de nitrogênio moleculares é 3:1, e a razão entre o volume de amônia (o produto) e a soma dos volumes de hidrogênio e nitrogênio moleculares (os reagentes) é 2:4, ou 1:2 (Figura 5.10).

Na Seção 5.4 são apresentados vários exemplos que ilustram a lei dos gases.

## 5.4 Equação do gases ideais

A seguir resumimos as leis dos gases discutidas até agora:

$$\text{Lei de Boyle:} \quad V \propto \frac{1}{P} \quad (n \text{ e } T \text{ constantes})$$

$$\text{Lei de Charles:} \quad V \propto T \quad (n \text{ e } P \text{ constantes})$$

$$\text{Lei de Avogadro:} \quad V \propto n \quad (P \text{ e } T \text{ constantes})$$

Podemos combinar as três expressões para formar uma única equação geral para o comportamento dos gases:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R\frac{nT}{P}$$

ou

$$PV = nRT \tag{5.8}$$

Lembre-se de que a equação dos gases ideais, ao contrário das leis dos gases discutidas na Seção 5.3, aplica-se a sistemas que não estão sujeitos a variações de pressão, volume, temperatura e quantidade de gás.

onde $R$, a *constante de proporcionalidade*, é designada ***constante dos gases***. A Equação (5.8) chama-se ***equação dos gases ideais***, e *descreve a relação entre as quatro variáveis $P$, $V$, $T$ e $n$.* Um ***gás ideal*** *é um gás hipotético cuja relação pressão-volume-temperatura pode ser completamente descrita pela equação dos*

Figura 5.11 Comparação entre o volume molar em CPTP (que é aproximadamente 22,4 L) e o volume de uma bola de basquete.

*gases ideais*. As moléculas do gás ideal não se atraem nem se repelem e o seu volume é desprezível quando comparado com o volume do recipiente. Embora não exista na natureza algo que se comporte como um gás ideal, a aproximação do gás ideal funciona para a maioria dos gases reais em uma gama razoável de temperaturas e pressões. Portanto, podemos usar com segurança a equação dos gases ideais para resolver muitos problemas que envolvem gases.

Antes de aplicarmos a equação dos gases ideais a um sistema real, devemos calcular a constante dos gases $R$. A 0°C (273,15 K) e à pressão de 1 atm, muitos gases reais comportam-se como gases ideais. Os resultados experimentais mostram que, nestas condições, 1 mol de um gás ideal ocupa 22,414 L, o que é um pouco superior ao volume de uma bola de basquete, como mostra a Figura 5.11. *As condições 0°C e 1 atm chamam-se* ***condições de pressão e temperatura padrão***, muitas vezes abreviadas por ***CPTP***. A partir da Equação (5.8), podemos escrever

A constante dos gases pode igualmente ser expressa em outras unidades (ver Apêndice 2).

$$
\begin{aligned}
R &= \frac{PV}{nT} \\
&= \frac{(1 \text{ atm})(22{,}414 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273{,}15 \text{ K})} \\
&= 0{,}082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\
&= 0{,}082057 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}
\end{aligned}
$$

Os pontos entre L e atm e entre K e mol lembram-nos de que L e atm estão no numerador e K e mol estão no denominador. Na maioria dos cálculos, arredonda-se o valor de $R$ para três algarismos significativos (0,0821 L · atm/K · mol) e usa-se 22,41 L para o volume molar de um gás a CPTP.

O Exemplo 5.3 mostra que, se soubermos a quantidade, o volume e a temperatura de um gás, podemos calcular a sua pressão usando a equação dos gases ideais. A menos quando indicado, supomos que nos cálculos as temperaturas em °C são exatas, de modo que não afetam o número de algarismos significativos.

## Exemplo 5.3

O hexafluoreto de enxofre ($SF_6$) é um gás incolor e inodoro. Devido à sua reatividade muito fraca, ele é utilizado como isolante em equipamentos eletrônicos. Calcule a pressão (em atm) exercida por 1,82 mol do gás em um recipiente de aço de volume igual a 5,43 L a 69,5°C.

*(Continua)*

$SF_6$

(*Continuação*)

***Estratégia*** O problema dá a quantidade de gás, o seu volume e a sua temperatura. Haverá variação das propriedades do gás? Que equação devemos aplicar para obter a pressão? Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

***Resolução*** Como não ocorre qualquer variação nas propriedades do gás, podemos usar a equação dos gases ideais para calcular a pressão. Rearranjando a Equação (5.8), escrevemos

$$P = \frac{nRT}{V}$$
$$= \frac{(1{,}82 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(69{,}5 + 273) \text{ K}}{5{,}43 \text{ L}}$$
$$= 9{,}42 \text{ atm}$$

Problema semelhante: 5.32.

***Exercício*** Calcule o volume (em litros) ocupado por 2,12 mols de óxido nítrico (NO) a 6,54 atm e 76°C.

Tendo em conta o fato de o volume molar de um gás ser 22,41 L a CPTP, podemos calcular o volume de um gás a CPTP sem usar a equação dos gases ideais.

## Exemplo 5.4

$NH_3$

Calcule o volume (em litros) ocupado por 7,40 g de $NH_3$ a CPTP.

***Estratégia*** Que volume ocupa um mol de um gás ideal a CPTP? Quantos mols há em 7,40 g de $NH_3$?

***Solução*** Tendo em conta que um mol de um gás ideal ocupa 22,41 L a CPTP e utilizando a massa molar de $NH_3$ (17,03 g), escrevemos a sequência de conversões como

$$\text{gramas de } NH_3 \longrightarrow \text{mols de } NH_3 \longrightarrow \text{litros de } NH_3 \text{ a CPTP}$$

e o volume de $NH_3$ é, então, dado por

$$V = 7{,}40 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}03 \text{ g } NH_3} \times \frac{22{,}41 \text{ L}}{1 \text{ mol } NH_3}$$
$$= 9{,}74 \text{ L}$$

Em química, principalmente em cálculos que envolvem a lei dos gases, é frequente a resolução de um problema por diferentes modos. Neste caso, o problema também pode ser resolvido ao converter, em primeiro lugar, 7,40 g de $NH_3$ em número de mols de $NH_3$ e, em seguida, aplicar a equação dos gases ideais ($V = nRT/P$). Experimente.

***Verificação*** Dado que 7,40 g de $NH_3$ é menor do que a sua massa molar, o seu volume em CPTP deve ser menor que 22,41 litros. Portanto, a resposta é razoável.

Problema semelhante: 5.40.

***Exercício*** Qual é o volume (em litros) ocupado por 49,8 g de HCl a CPTP?

### Revisão de conceitos

Supondo um comportamento ideal, qual dos seguintes gases terá o maior volume nas condições CPTP? (a) 0,82 mol de He. (b) 24 g de $N_2$. (c) $5{,}0 \times 10^{23}$ moléculas de $Cl_2$. Qual gás será mais denso?

A equação dos gases ideais é útil para resolver problemas que não envolvam variações de *P*, *V*, *T* e *n* para uma amostra gasosa. Portanto, se soubermos quaisquer das três variáveis, podemos calcular a quarta usando a equação. No

entanto, às vezes precisamos lidar com variações de pressão, volume e temperatura ou até da quantidade de um gás. Quando as condições variam, temos de usar uma versão modificada da equação dos gases ideais que considere as condições iniciais e finais. Deduz-se essa equação do seguinte modo. A partir da Equação (5.8),

$$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \text{ (antes da mudança)} \quad \text{e} \quad R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \text{ (depois da mudança)}$$

Os índices 1 e 2 representam o estado inicial e final do gás.

Consequentemente,

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \tag{5.9}$$

É interessante notar que todas as leis dos gases discutidas na Seção 5.3 podem ser derivadas a partir da Equação (5.9). Se $n_1 = n_2$, como acontece normalmente, dado que a quantidade de gás não varia na maior parte dos casos, a equação transforma-se em

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \tag{5.10}$$

Os Exemplos 5.5, 5.6 e 5.7 mostram a aplicação da Equação (5.9).

## Exemplo 5.5

Deixa-se que um balão cheio de hélio, com um volume de 0,55 L ao nível do mar (1,0 atm), suba até a altura de 6,5 km, onde a pressão é aproximadamente 0,40 atm. Supondo que a temperatura permanece constante, qual é o volume final do balão?

***Estratégia*** A quantidade de gás no interior do balão e a sua temperatura permanecem constantes, mas tanto a pressão quanto o volume variam. Que lei dos gases você utilizaria?

***Resolução*** Partimos da Equação (5.9)

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Dado que $n_1 = n_2$ e $T_1 = T_2$,

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

expressão que traduz a lei de Boyle [ver Equação (5.2)]. Os dados encontram-se tabelados:

| Condições iniciais | Condições finais |
|---|---|
| $P_1 = 1{,}0$ atm | $P_2 = 0{,}40$ atm |
| $V_1 = 0{,}55$ L | $V_2 = ?$ |

Consequentemente,

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} = 0{,}55 \text{ L} \times \frac{1{,}0 \text{ atm}}{0{,}40 \text{ atm}} = 1{,}4 \text{ L}$$

*(Continua)*

Balão de hélio usado em investigação científica.

(*Continuação*)

***Verificação*** Quando a pressão aplicada no balão diminui (à temperatura constante), o hélio gasoso expande-se e o volume do balão aumenta. O volume final é maior do que o inicial, por isso, a resposta é razoável.

Problema semelhante: 5.19.

***Exercício*** Uma amostra de cloro gasoso ocupa um volume de 946 mL à pressão de 726 mmHg. Calcule a pressão do gás (em mmHg) se o seu volume se reduzir para 154 mL à temperatura constante.

As lâmpadas elétricas em geral contêm argônio.

## Exemplo 5.6

O argônio é um gás inerte usado no interior das lâmpadas para retardar a vaporização do filamento de tungstênio. Uma lâmpada contendo argônio a 1,20 atm e 18°C é aquecida até 85°C a um volume constante. Calcule a pressão final (em atm).

***Estratégia*** A temperatura e a pressão do argônio variam, enquanto a quantidade e o volume de gás permanecem constantes. Que equação você utilizaria para obter a pressão final? Que unidade de temperatura você deve usar?

***Resolução*** Dado que $n_1 = n_2$ e $V_1 = V_2$, a Equação (5.9) origina

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

que traduz a lei de Charles [veja a Equação (5.6)]. Em seguida, escrevemos

| Condições iniciais | Condições finais |
|---|---|
| $P_1 = 1{,}20$ atm | $P_2 = ?$ |
| $T_1 = (18 + 273)$ K $= 291$ K | $T_2 = (85 + 273)$ K $= 358$ K |

Não se esqueça de fazer a conversão de °C para K quando resolver problemas da lei dos gases.

A pressão final é dada por

$$\begin{aligned} P_2 &= P_1 \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 1{,}20 \text{ atm} \times \frac{358 \text{ K}}{291 \text{ K}} \\ &= 1{,}48 \text{ atm} \end{aligned}$$

Uma consequência prática desta relação é que a pressão nos pneus dos automóveis deve ser verificada só quando os pneus estiverem à temperatura normal. Depois de uma viagem longa (especialmente no verão), os pneus aquecem muito e a pressão do ar no seu interior aumenta.

***Verificação*** Quando o volume é constante, a pressão de uma dada quantidade de gás é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta. Portanto, o aumento na pressão é razoável.

Problema semelhante: 5.36.

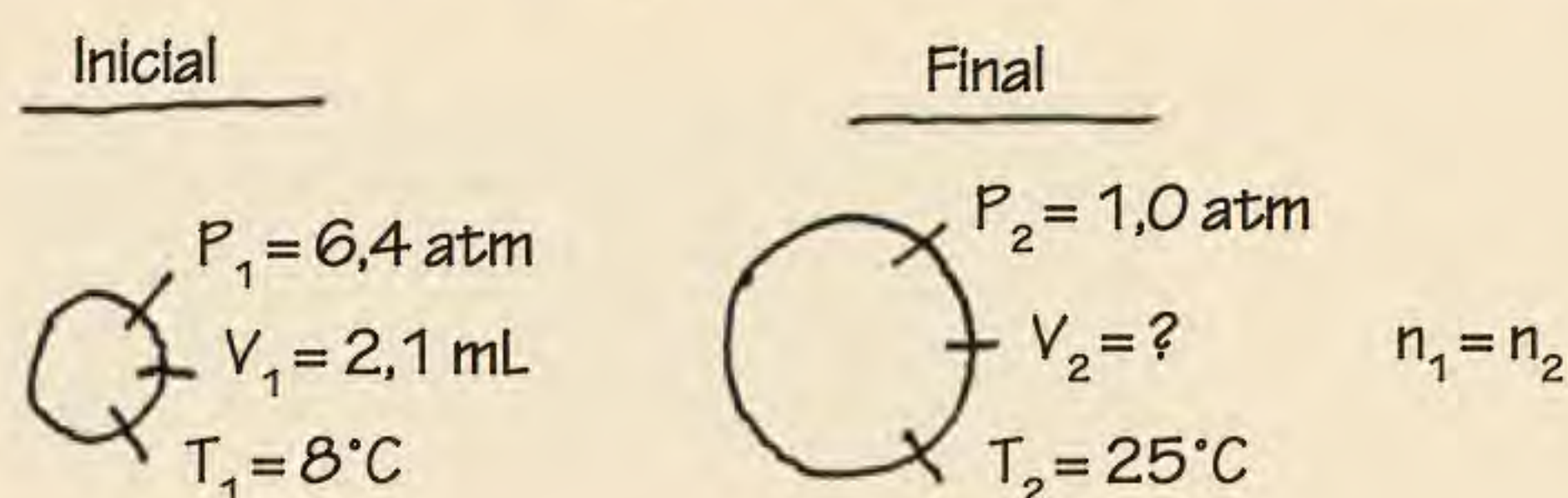
***Exercício*** Uma amostra de oxigênio gasoso inicialmente a 0,97 atm é resfriada de 21°C a −68°C a um volume constante. Qual é a sua pressão final (em atm)?

## Exemplo 5.7

Uma pequena bolha sobe do fundo de um lago, onde a temperatura e a pressão são 8°C e 6,4 atm, até a superfície da água, onde a temperatura e a pressão são 25°C e 1,0 atm, respectivamente. Calcule o volume final (em mL) da bolha se o volume inicial for 2,1 mL.

***Estratégia*** Na resolução deste tipo de problema, onde são fornecidas muitas informações, por vezes é útil fazer um esquema da situação, conforme mostrado:

Inicial: $P_1 = 6{,}4$ atm, $V_1 = 2{,}1$ mL, $T_1 = 8°C$

Final: $P_2 = 1{,}0$ atm, $V_2 = ?$, $T_2 = 25°C$

$n_1 = n_2$

Que unidade de temperatura deve ser usada no cálculo?

***Resolução*** De acordo com a Equação (5.9)

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Supomos que a quantidade de ar na bolha permanece constante, isto é, $n_1 = n_2$, de modo que

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

que é a Equação (5.10). A seguir são resumidas as informações fornecidas anteriormente:

| Condições iniciais | Condições finais |
|---|---|
| $P_1 = 6{,}4$ atm | $P_2 = 1{,}0$ atm |
| $V_1 = 2{,}1$ mL | $V_2 = ?$ |
| $T_1 = (8 + 273)$ K $= 281$ K | $T_2 = (25 + 273)$ K $= 298$ K |

Podemos usar quaisquer unidades apropriadas para o volume (ou pressão), desde que mantenhamos as mesmas unidades em ambos os membros da equação.

Rearranjando a Equação (5.10), obtemos

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 2{,}1 \text{ mL} \times \frac{6{,}4 \text{ atm}}{1{,}0 \text{ atm}} \times \frac{298 \text{ K}}{281 \text{ K}}$$

$$= 14 \text{ mL}$$

***Verificação*** Vemos que o volume final envolve o produto do volume inicial pelo quociente das pressões ($P_1/P_2$) e pelo quociente das temperaturas ($T_2/T_1$). Recorde-se de que o volume é inversamente proporcional à pressão e diretamente proporcional à temperatura. Dado que a pressão diminui e a temperatura aumenta enquanto a bolha sobe, esperamos que o volume da bolha aumente. De fato, neste caso a variação da pressão desempenha um papel fundamental na variação de volume.

Problema semelhante: 5.35.

***Exercício*** Um gás inicialmente com o volume de 4,0 L, à pressão de 1,2 atm e à temperatura de 66°C é submetido a uma alteração de modo que o seu volume e temperatura finais são 1,7 L e 42°C. Qual é a pressão final? Suponha que o número de mols se mantém constante.

## Cálculos de densidade

Rearranjando a equação dos gases ideais, podemos usá-la para calcular a densidade de um gás:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

O número de mols do gás, $n$, é dado por

$$n = \frac{m}{\mathcal{M}}$$

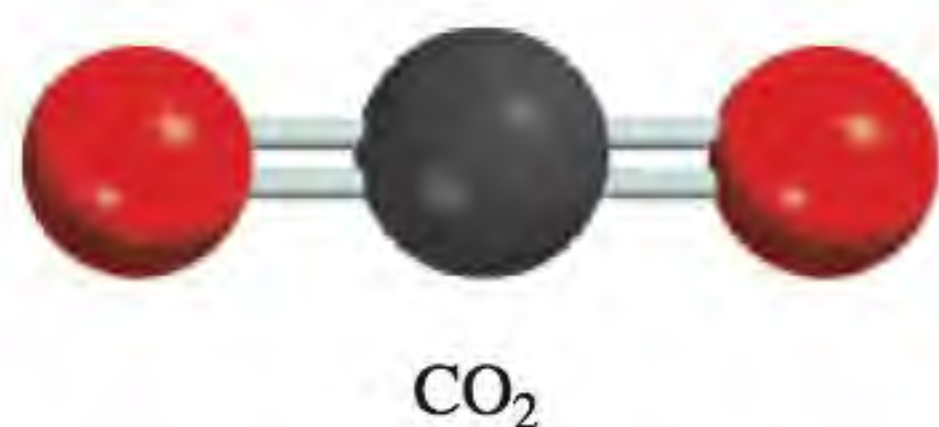
onde $m$ é a massa do gás em gramas e $\mathcal{M}$ é a sua massa molar. Portanto,

$$\frac{m}{\mathcal{M}V} = \frac{P}{RT}$$

Uma vez que a densidade, $d$, é a massa por unidade de volume, podemos escrever

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad (5.11)$$

Ao contrário das moléculas na matéria condensada (isto é, nos líquidos e nos sólidos), as moléculas no estado gasoso estão separadas por distâncias grandes comparadas com o seu tamanho. Assim, as densidades dos gases são muito baixas nas condições atmosféricas. Por esta razão, as densidades dos gases são expressas normalmente em grama por litro (g/L) em vez de grama por mililitro (g/mL), como mostra o Exemplo 5.8.

$CO_2$

## Exemplo 5.8

Calcule a densidade do dióxido de carbono ($CO_2$) em grama por litro (g/L) a 0,990 atm e a 55°C.

***Estratégia*** Necessitamos da Equação (5.11) para calcular a densidade do gás. As informações fornecidas no problema são suficientes? Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

***Resolução*** Para utilizarmos a Equação (5.11), convertemos a temperatura para kelvin ($T$ = 273 + 55 = 328 K) e usamos 44,01 g para a massa molar de $CO_2$:

$$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT}$$

$$= \frac{(0{,}990 \text{ atm})(44{,}01 \text{ g/mol})}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})} = 1{,}62 \text{ g/L}$$

Alternativamente, podemos obter a densidade a partir de

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

Supondo que temos 1 mol de $CO_2$, a massa é 44,01g. O volume de gás pode ser obtido pela equação dos gases ideais

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(1 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})}{0{,}990 \text{ atm}}$$

$$= 27{,}2 \text{ L}$$

Assim, a densidade de $CO_2$ é dada por

$$d = \frac{44{,}01 \text{ g}}{27{,}2 \text{ L}} = 1{,}62 \text{ g/L}$$

A densidade, por ser uma propriedade intensiva, é independente da quantidade de substância. Portanto, podemos usar qualquer quantidade que seja conveniente para nos ajudar a resolver o problema.

***Comentário*** A densidade do gás, em gramas por mililitro, é $1{,}62 \times 10^{-3}$ g/mL, um número muito pequeno. Em comparação, a densidade da água é 1,0 g/mL, e a do ouro, 19,3 g/cm$^3$.

***Exercício*** Qual é a densidade (em g/L) do hexafluoreto de urânio ($UF_6$) a 779 mmHg e 62°C?

**Problema semelhante: 5.48.**

## Massa molar de uma substância gasosa

Pelo que vimos até agora, temos a impressão de que a massa molar de uma substância é determinada pela análise da respectiva fórmula e pela soma das massas molares dos átomos que a constituem. Contudo, este procedimento só é válido se conhecermos a fórmula exata da substância. Na prática, os químicos com frequência lidam com substâncias de composição parcial ou totalmente desconhecida. No entanto, se a substância desconhecida for gasosa, é possível obter sua massa molar com base na equação dos gases ideais. Tudo o que é necessário é um valor experimental da densidade (ou dados de massa e volume) do gás a uma pressão e temperatura conhecidas. Rearranjando a Equação (5.11), obtemos

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \qquad (5.12)$$

Em uma experiência típica, enche-se uma ampola de volume conhecido com a substância gasosa em estudo. Mede-se a temperatura e a pressão da amostra e determina-se a massa da ampola cheia de gás (Figura 5.12). Em seguida, faz-se vácuo no interior da ampola e pesa-se novamente. A diferença entre as massas é a massa do gás. A densidade do gás é igual à sua massa dividida pelo volume da ampola. Dado que conhecemos a densidade do gás, podemos calcular então a massa molar da substância usando a Equação (5.12).

O espectrômetro de massa tornou-se o principal instrumento para a determinação da massa molar, mas esta determinação pelo método da densidade ainda é útil, como mostra o Exemplo 5.9.

**Figura 5.12** Dispositivo para medir a densidade de um gás. Enche-se o balão de volume conhecido com o gás em estudo a uma certa temperatura e pressão. O balão cheio é pesado e depois esvaziado (ligando-o a uma bomba de vácuo) e pesado novamente. A diferença entre as duas massas é a massa do gás. Sabendo o volume do balão, podemos calcular a densidade do gás. Sob condições atmosféricas, 100 mL de ar pesam cerca de 0,12 g, quantidade facilmente medida.

## Exemplo 5.9

Um químico sintetizou um composto gasoso de cloro e oxigênio, de cor amarelo-esverdeada, e obteve o valor de 7,71 g/L para a sua densidade a 36°C e 2,88 atm. Calcule a massa molar do composto e determine a respectiva fórmula molecular.

***Estratégia*** Uma vez que as Equações (5.11) e (5.12) são o rearranjo uma da outra, podemos calcular a massa molar de um gás se soubermos a sua densidade, temperatura e pressão. A fórmula molecular do composto deve estar de acordo com a sua massa molar. Que unidade de temperatura devemos utilizar?

***Resolução*** Da Equação (5.12)

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &= \frac{dRT}{P} \\ &= \frac{(7{,}71\ \text{g/L})(0{,}0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(36 + 273)\ \text{K}}{2{,}88\ \text{atm}} \\ &= 67{,}9\ \text{g/mol}\end{aligned}$$

**Repare que podemos determinar a massa molar de um composto gasoso utilizando este procedimento sem conhecer a sua fórmula química.**

(*Continua*)

(*Continuação*)

Alternativamente, podemos partir da definição de massa molar, escrevendo

$$\text{massa molar de um composto} = \frac{\text{massa de composto}}{\text{mols de composto}}$$

Da densidade dada, sabemos que há 7,71 g de gás em 1 L. O número de mols do gás pode ser obtido da equação dos gases ideais

$$\begin{aligned} n &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(2{,}88 \text{ atm})(1{,}00 \text{ L})}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(309 \text{ K})} \\ &= 0{,}1135 \text{ mol} \end{aligned}$$

Portanto, a massa molar é dada por

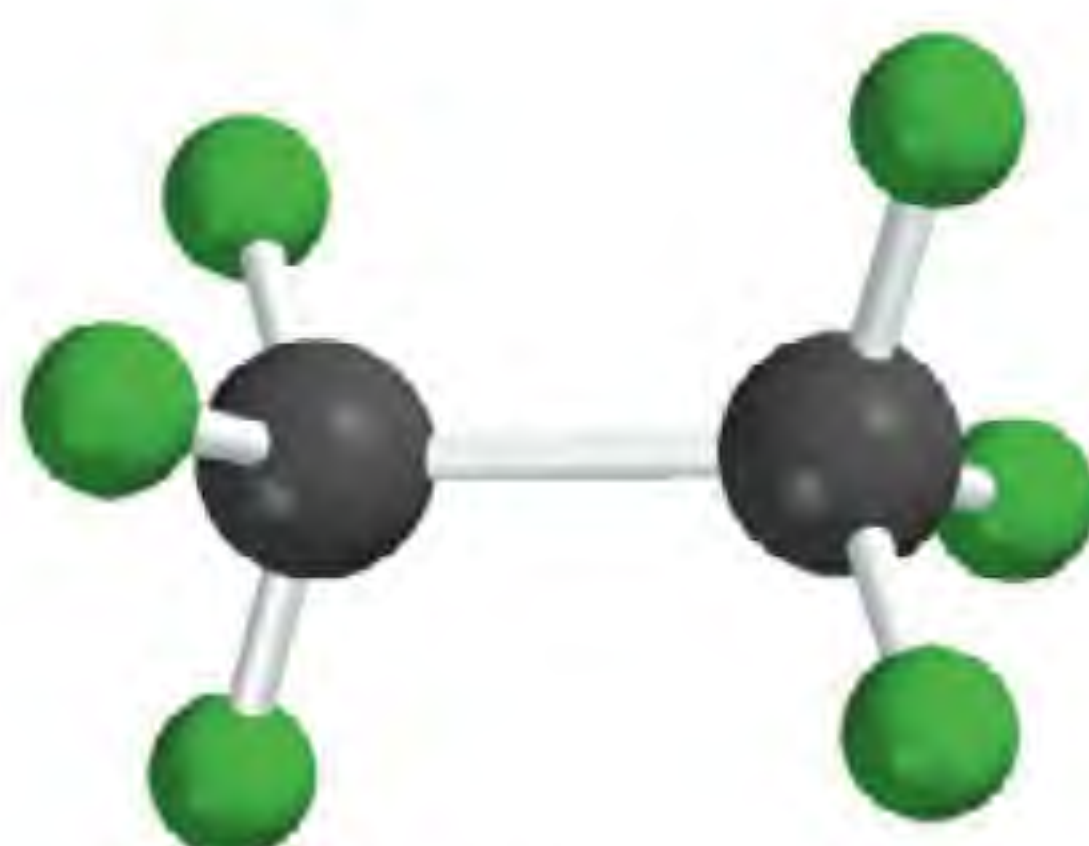
$$\mathcal{M} = \frac{\text{massa}}{\text{números de mols}} = \frac{7{,}71 \text{ g}}{0{,}1135 \text{ mol}} = 67{,}9 \text{ g/mol}$$

$ClO_2$

Podemos determinar a fórmula do composto por tentativas, com base apenas no conhecimento das massas molares do cloro (35,45 g) e do oxigênio (16,00 g). Sabemos que um composto contendo um átomo de Cl e um átomo de O teria uma massa molar de 51,45 g, que é muito baixa, enquanto a massa molar de um composto constituído por dois átomos de Cl e um átomo de O é 86,90 g, que é um valor demasiado elevado. Portanto, o composto deve conter um átomo de Cl e dois átomos de O, isto é, $ClO_2$, que tem uma massa molar de 67,45 g.

**Problemas semelhantes: 5.43, 5.47.**

***Exercício*** A densidade de um composto orgânico gasoso é 3,38 g/L a 40°C e 1,97 atm. Qual é a sua massa molar?

Uma vez que a Equação (5.12) deriva da equação dos gases ideais, também podemos calcular a massa molar de uma substância gasosa usando a equação dos gases ideais, como mostra o Exemplo 5.10.

## Exemplo 5.10

A análise de um composto gasoso mostrou que ele continha 33,0% de silício e 67,0% de flúor (porcentagens em massa). A 35°C, 0,210 L do composto exercem uma pressão de 1,70 atm. Se a massa de 0,210 L do composto for de 2,38 g, calcule a fórmula molecular do composto.

$Si_2F_6$

***Estratégia*** Este problema pode ser dividido em duas partes. Em primeiro lugar, é pedida a fórmula empírica do composto a partir das porcentagens em massa do Si e do F. Em segundo lugar, as informações fornecidas permitem calcular a massa molar do composto e, a partir desta, determinar a respectiva fórmula molecular. Qual é a relação entre a massa molar empírica e a massa molar calculada a partir da fórmula molecular?

***Resolução*** Seguimos o mesmo procedimento do Exemplo 3.9 (p. 86) para determinar a fórmula empírica considerando que temos 100 g do composto e, por isso, as porcentagens são convertidas a gramas. Os números de mols de Si e F são dados por

$$n_{Si} = 33{,}0 \text{ g Si} \times \frac{1 \text{ mol Si}}{28{,}09 \text{ g Si}} = 1{,}17 \text{ mol Si}$$

$$n_F = 67{,}0 \text{ g F} \times \frac{1 \text{ mol F}}{19{,}00 \text{ g F}} = 3{,}53 \text{ mol F}$$

Portanto, a fórmula empírica é $Si_{1,17}F_{3,53}$, ou, dividindo pelo menor índice (1,17), obtemos $SiF_3$.

Para calcular a massa molar do composto, precisamos, em primeiro lugar, calcular o número de mols contidos em 2,38 g do composto. A partir da equação dos gases ideais

$$n = \frac{PV}{RT}$$
$$= \frac{(1{,}70 \text{ atm})(0{,}210 \text{ L})}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(308 \text{ K})} = 0{,}0141 \text{ mol}$$

Uma vez que a massa de 0,0141 mol do composto é 2,38g, a massa de 1 mol, ou a massa molar, é dada por

$$\mathcal{M} = \frac{2{,}38 \text{ g}}{0{,}0141 \text{ mol}} = 169 \text{ g/mol}$$

A massa molar da fórmula empírica $SiF_3$ é 85,09 g. Recorde que a razão (massa molar/ /massa molar empírica) é sempre um inteiro (169/85,09 × 2). Portanto, a fórmula molecular do composto deve ser $(SiF_3)_2$ ou $Si_2F_6$ .

Problema semelhante: 5.49.

***Exercício*** Um composto gasoso contém 78,14% de boro e 21,86% de hidrogênio. A 27°C, 74,3 mL do gás exercem uma pressão de 1,12 atm. Se a massa do gás for 0,0934 g, qual é a sua fórmula molecular?

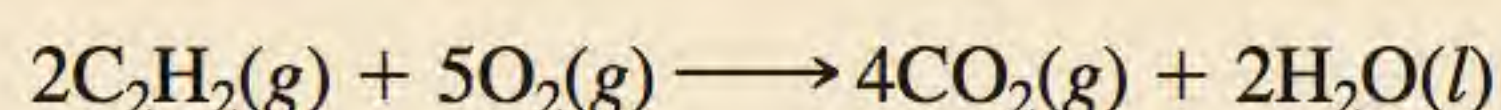
## 5.5 Estequiometria com gases

No Capítulo 3 usamos relações entre quantidades (em mols) e massas (em gramas) dos reagentes e dos produtos para resolver problemas de estequiometria. Quando os reagentes e/ou produtos são gases, também podemos usar as relações entre quantidades (mols, *n*) e volume (*V*) para resolver estes problemas (Figura 5.13). Os Exemplos 5.11, 5.12 e 5.13 mostram como as leis dos gases são aplicadas nestes cálculos.

A chave para a resolução dos problemas estequiométricos é a razão molar, independentemente do estado físico dos reagentes e dos produtos.

### Exemplo 5.11

Calcule o volume de $O_2$ (em litros) para a combustão completa de 7,64 L de acetileno ($C_2H_2$) medidos à mesma temperatura e pressão.

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

***Estratégia*** Note que a temperatura e a pressão de $O_2$ e $C_2H_2$ são as mesmas. Que lei dos gases podemos utilizar para relacionar o volume e o número de mols dos gases?

***Resolução*** De acordo com a lei de Avogadro, à mesma temperatura e pressão, os números de mols dos gases estão diretamente relacionados com os seus volumes. Da equação, temos 5 mols $O_2 \simeq$ 2 mols de $C_2H_2$; portanto, também podemos escrever 5 L de $O_2 \simeq$ 2 L de $C_2H_2$. O volume de $O_2$ que reagirá com 7,64 L de $C_2H_2$ é dado por

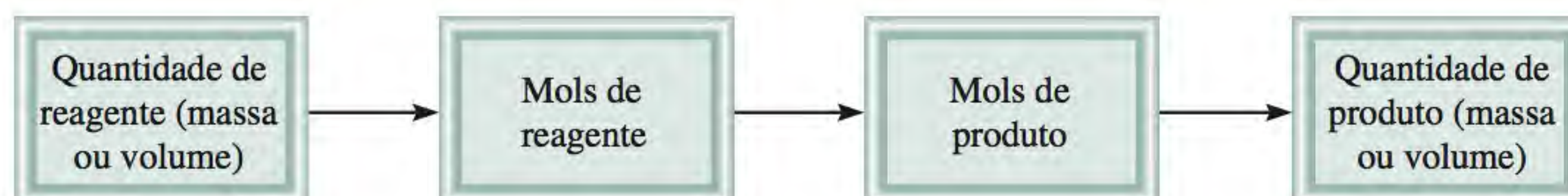
$$\text{volume de } O_2 = 7{,}64 \text{ L } \cancel{C_2H_2} \times \frac{5 \text{ L } O_2}{2 \text{ L } \cancel{C_2H_2}}$$
$$= 19{,}1 \text{ L}$$

A reação de carbeto de cálcio ($CaC_2$) com água produz acetileno ($C_2H_2$), um gás inflamável.

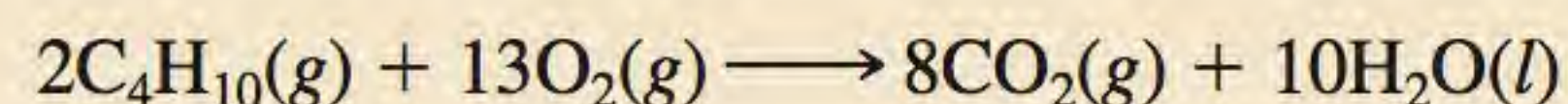
Problema semelhante: 5.26.

(*Continua*)

**Figura 5.13** Cálculos estequiométricos envolvendo gases.

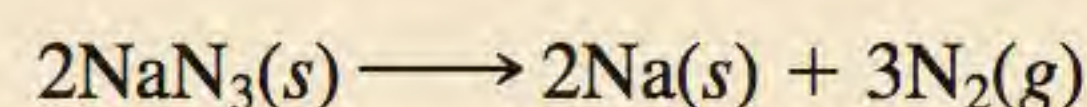
Quantidade de reagente (massa ou volume) → Mols de reagente → Mols de produto → Quantidade de produto (massa ou volume)

*(Continuação)*

***Exercício*** Calcule o volume de $O_2$ (em litros) necessário para a combustão completa de 14,9 L de butano ($C_4H_{10}$), supondo pressão e temperatura constantes:

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$$

Um *air bag* pode proteger o condutor de um automóvel em caso de colisão.

## Exemplo 5.12

A azida de sódio ($NaN_3$) é usada nos *air bags* de alguns automóveis. O impacto da colisão desencadeia a decomposição de $NaN_3$ do seguinte modo:

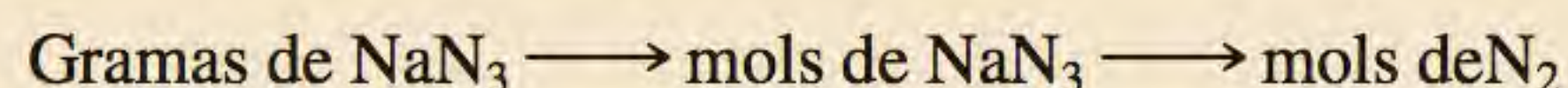
$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

O nitrogênio gasoso produzido vai insuflar rapidamente o *air bag* entre o condutor e o para-brisas. Calcule o volume de $N_2$ formado na decomposição de 60,0 g de $NaN_3$ a 80°C e 823 mmHg.

***Estratégia*** Da equação equilibrada, vemos que 2 mols de $NaN_3$ correspondem a 3 mols de $N_2$, portanto, o fator de conversão entre $NaN_3$ e $N_2$ é

$$\frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}$$

Uma vez que é dada a massa de $NaN_3$, conseguimos calcular o número de mols de $NaN_3$ e então o número de mols de $N_2$ produzido. Por fim, calculamos o volume de $N_2$ usando a equação dos gases ideais.

***Resolução*** Primeiro calculamos o número de mols de $N_2$ produzido por 60,0 g de $NaN_3$ usando a seguinte sequência de conversões

$$\text{Gramas de } NaN_3 \longrightarrow \text{mols de } NaN_3 \longrightarrow \text{mols de} N_2$$

de modo que

$$\text{mols de } N_2 = 60{,}0 \text{ g } NaN_3 \times \frac{1 \text{ mol } NaN_3}{65{,}02 \text{ g } NaN_3} \times \frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}$$
$$= 1{,}38 \text{ mol } N_2$$

O volume de 1,38 mol de $N_2$ pode ser obtido usando a equação dos gases ideais

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1{,}38 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(80 + 273 \text{ K})}{(823/760) \text{ atm}}$$
$$= 36{,}9 \text{ L}$$

Problema semelhante: 5.62.

***Exercício*** A equação da decomposição metabólica da glicose ($C_6H_{12}O_6$) é a mesma que a equação de combustão da glicose no ar:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Calcule o volume do $CO_2$ produzido a 37°C e a 1,00 atm quando 5,60 g de glicose são usados nessa reação.

### Exemplo 5.13

Para purificar o ar em aeronaves e submarinos, usa-se uma solução aquosa de hidróxido de lítio porque ela absorve o dióxido de carbono, um produto resultante do metabolismo, de acordo com a equação

$$2LiOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

A pressão do dióxido de carbono no interior de uma cabine de um submarino com o volume de $2{,}4 \times 10^5$ L é $7{,}9 \times 10^{-3}$ atm a 312K. Introduz-se na cabine um volume desprezível de uma solução de hidróxido de lítio (LiOH). A pressão do $CO_2$ reduz-se a $1{,}2 \times 10^{-4}$ atm. Quantos gramas de carbonato de lítio se formam por este processo?

O ar dos submarinos submersos e dos veículos espaciais deve ser continuamente purificado.

***Estratégia*** Como determinar o número de mols de $CO_2$ que reagiu a partir da diminuição de pressão de $CO_2$? A partir da equação dos gases ideais, escrevemos

$$n = P \times \left(\frac{V}{RT}\right)$$

A $T$ e $V$ constantes, a alteração na pressão do $CO_2$, $\Delta P$, corresponde à alteração no número de mols de $CO_2$, $\Delta n$. Assim,

$$\Delta n = \Delta P \times \left(\frac{V}{RT}\right)$$

Qual é o fator de conversão entre o $CO_2$ e o $Li_2CO_3$?

***Resolução*** A diminuição da pressão do $CO_2$ é $(7{,}9 \times 10^{-3}$ atm$) - (1{,}2 \times 10^{-4}$ atm$)$ ou $7{,}8 \times 10^{-3}$ atm. Portanto, o número de mols de $CO_2$ que reagiram é dado por

$$\begin{aligned}\Delta n &= 7{,}8 \times 10^{-3}\ \text{atm} \times \frac{2{,}4 \times 10^5\ \text{L}}{(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(312\ \text{K})} \\ &= 73\ \text{mol}\end{aligned}$$

Da equação química, vemos que 1 mol de $CO_2$ corresponde a 1 mol de $Li_2CO_3$, assim, a quantidade de $Li_2CO_3$ formada também é 73 mols. Então, com a massa molar de $Li_2CO_3$ (73,89 g), calculamos a sua massa:

$$\begin{aligned}\text{massa de } Li_2CO_3 \text{ formado} &= 73\ \cancel{\text{mol } Li_2CO_3} \times \frac{73{,}89\ \text{g } Li_2CO_3}{1\ \cancel{\text{mol } Li_2CO_3}} \\ &= 5{,}4 \times 10^3\ \text{g } Li_2CO_3\end{aligned}$$

Problema semelhante: 5.100.

***Exercício*** Uma amostra de 2,14 L de cloreto de hidrogênio (HCl) gasoso a 2,61 atm e 28°C é completamente dissolvida em 668 mL de água para formar uma solução de ácido clorídrico. Calcule a molaridade da solução ácida. Suponha que não haja alteração de volume.

## 5.6 Lei de Dalton das pressões parciais

Até agora nos concentramos no comportamento das substâncias gasosas puras. Contudo, os estudos experimentais envolvem muitas vezes misturas de gases. Por exemplo, em um estudo de poluição atmosférica, podemos estar interessados na relação pressão-volume-temperatura de uma amostra de ar contendo vários gases. Neste e em todos os casos que envolvam misturas gasosas, a pressão total do gás está relacionada com ***pressões parciais***, isto é, *as pressões individuais dos constituintes gasosos na mistura.* Em 1801, Dalton formulou

Volume e temperatura constantes

+

Misturando os gases

$P_1$ $P_2$ $P_T = P_1 + P_2$

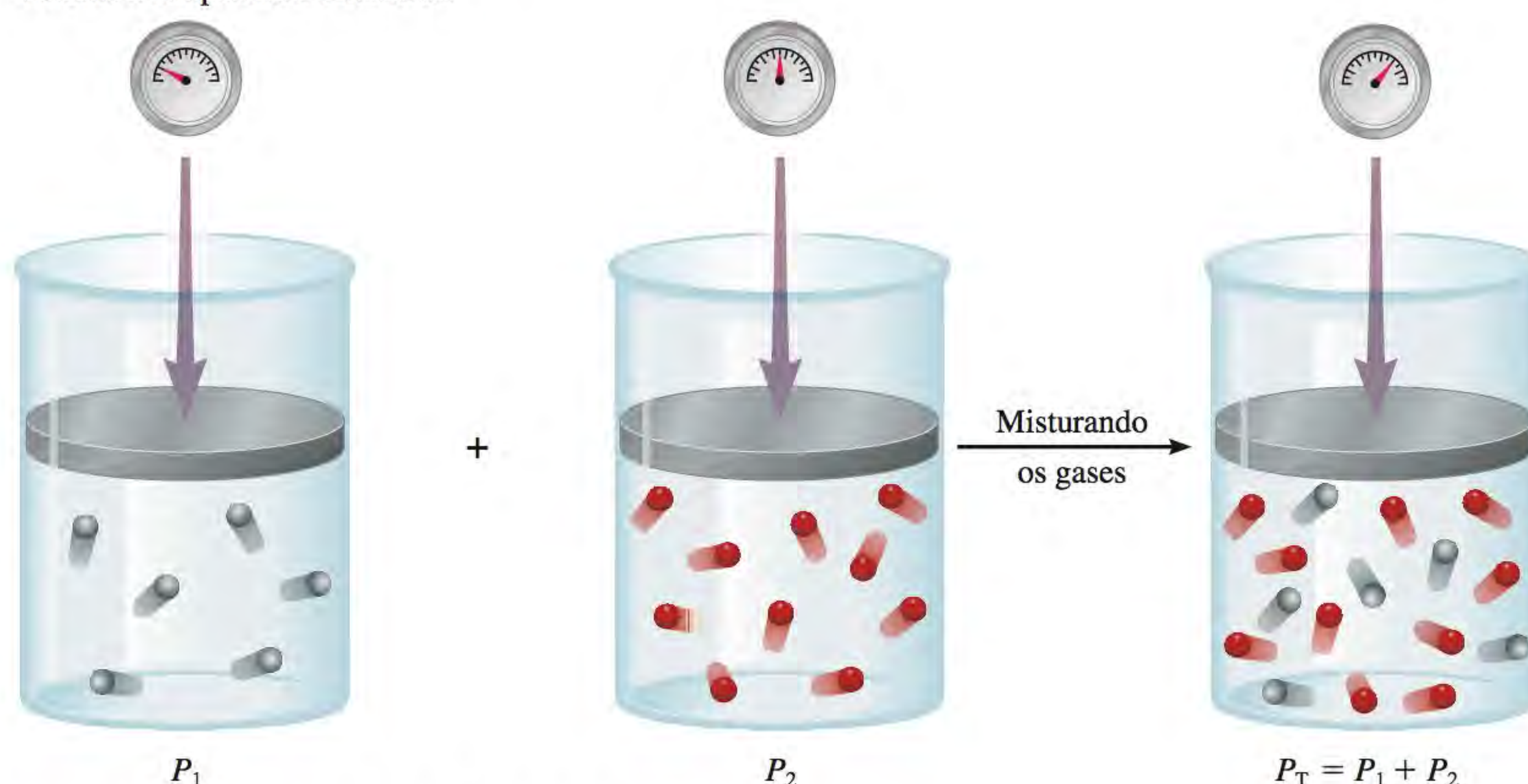



**Figura 5.14** Ilustração esquemática da lei de Dalton das pressões parciais.

uma lei, atualmente conhecida como ***lei de Dalton das pressões parciais***, que *estabelece que a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões que cada gás exerceria se estivesse presente sozinho*. A Figura 5.14 ilustra a Lei de Dalton.

Considere o caso em que duas substâncias gasosas, A e B, estão contidas em um recipiente de volume $V$. A pressão exercida pelo gás A, de acordo com a equação dos gases ideais, é

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

onde $n_A$ é o número de mols de A. Da mesma forma, a pressão exercida pelo gás B é

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Em uma mistura de gases A e B, a pressão total $P_T$ resulta das colisões dos dois tipos de moléculas, A e B, com as paredes do recipiente. Então, de acordo com a lei de Dalton,

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V}(n_A + n_B) \\ &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

onde $n$, o número total de mols dos gases presentes, é dado por $n = n_A + n_B$ e $P_A$ e $P_B$ são as pressões parciais dos gases A e B, respectivamente. Para uma mistura de gases, então, $P_T$ só depende do número total de mols dos gases presentes, mas não da natureza das suas moléculas.

Em geral, a pressão total de uma mistura de gases é dada por

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$$

onde $P_1$, $P_2$, $P_3$, … são as pressões parciais dos componentes 1, 2, 3, …. Para ver como cada pressão parcial está relacionada com a pressão total, considere novamente o caso de uma mistura de dois gases A e B. Dividindo $P_A$ por $P_T$, obtemos:

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B)RT/V} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = X_A$$

onde $X_A$ tem a designação de fração molar do gás A. A **fração molar** é *uma quantidade adimensional que exprime a razão entre o número de mols de um componente e o número de mols de todos os componentes presentes*. Em geral, a fração molar do componente *i* em uma mistura é dada por

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (5.13)$$

onde $n_i$ e $n_T$ são o número de mols do componente *i* e o número total de mols presente, respectivamente. A fração molar é sempre menor que 1. Agora podemos representar a pressão parcial de A como

$$P_A = X_A P_T$$

Analogamente,

$$P_B = X_B P_T$$

Note que a soma das frações molares para uma mistura de gases deve ser igual à unidade. Se estiverem presentes apenas dois componentes, então

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Se um sistema contém mais de dois gases, então a pressão parcial do *i*nésimo componente está relacionada com a pressão total por

Para as misturas de gases, a soma das pressões parciais deve ser igual à pressão total e a soma de frações molares deve ser igual a 1.

$$P_i = X_i P_T \quad (5.14)$$

Como determinar as pressões parciais? Um manômetro mede apenas a pressão total de uma mistura gasosa. Para obter as pressões parciais, precisamos conhecer as frações molares dos componentes, o que envolveria análises químicas elaboradas. O método mais direto para medir pressões parciais é usar um espectrômetro de massa. As intensidades relativas dos picos em um espectro de massa são diretamente proporcionais às quantidades, logo, às frações molares, dos gases presentes.

Com as frações molares e a pressão total, podemos calcular as pressões parciais de componentes individuais, como mostra o Exemplo 5.14. Uma aplicação direta da lei de Dalton das pressões parciais ao mergulho é discutida no texto *Química em Ação* na página 200.

## Exemplo 5.14

Uma mistura de gases contém 4,46 mols de nêonio (Ne), 0,74 mol de argônio (Ar) e 2,15 mols de xenônio (Xe). Calcule a pressão parcial dos gases se a pressão total for 2,00 atm a uma dada temperatura.

***Estratégia*** Qual é a relação entre a pressão parcial de um dos gases e a pressão total dos gases? Como calcular a fração molar de um gás?

***Resolução*** De acordo com a Equação (5.14), a pressão parcial do Ne ($P_{Ne}$) é igual ao produto de sua fração molar ($X_{Ne}$) pela pressão total ($P_T$)

é necessário calcular

$$P_{Ne} = X_{Ne}P_T$$

o que se pretende calcular — dado

Com a Equação (5.13), calculamos a fração molar do Ne da seguinte forma:

$$X_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4,46 \text{ mol}}{4,46 \text{ mol} + 0,74 \text{ mol} + 2,15 \text{ mol}} = 0,607$$

Consequentemente

$$P_{Ne} = X_{Ne}P_T = 0,607 \times 2,00 \text{ atm} = 1,21 \text{ atm}$$

Da mesma forma,

$$P_{Ar} = X_{Ar}P_T = 0,10 \times 2,00 \text{ atm} = 0,20 \text{ atm}$$

e

$$P_{Xe} = X_{Xe}P_T = 0,293 \times 2,00 \text{ atm} = 0,586 \text{ atm}$$

***Verificação*** Certifique-se de que a soma das pressões parciais é igual à pressão total fornecida, isto é, (1,21 + 0,20 + 0,586) atm = 2,00 atm.

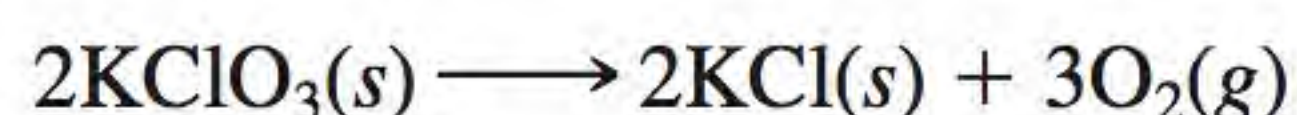
Problema semelhante: 5.67.

***Exercício*** Uma amostra de gás natural contém 8,24 mols de metano ($CH_4$), 0,421 mol de etano ($C_2H_6$) e 0,116 mol de propano ($C_3H_8$). Se a pressão total dos gases for 1,37 atm, quais são as pressões parciais dos gases?

Animação
Recolhimento de um gás sobre a água.

A lei de Dalton das pressões parciais é empregada no cálculo de volumes de gases recolhidos sobre a água. Por exemplo, quando o clorato de potássio é aquecido ($KClO_3$), ele decompõe-se em KCl e $O_2$:

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Quando se coleta um gás sobre a água, a pressão total (gás mais vapor de água) é igual à pressão atmosférica.

O oxigênio liberado pode ser coletado sobre a água, como mostra a Figura 5.15. Inicialmente, a garrafa invertida está completamente cheia de água. À medida que se produz oxigênio, as bolhas do gás sobem até o topo e deslocam a água da garrafa. Este método de coleta de gases pressupõe que os gases não reagem com

KClO$_3$ e MnO$_2$
Garrafa sendo cheia de oxigênio gasoso
Garrafa cheia de água pronta para ser invertida na cuba plástica
Garrafa cheia de oxigênio gasoso

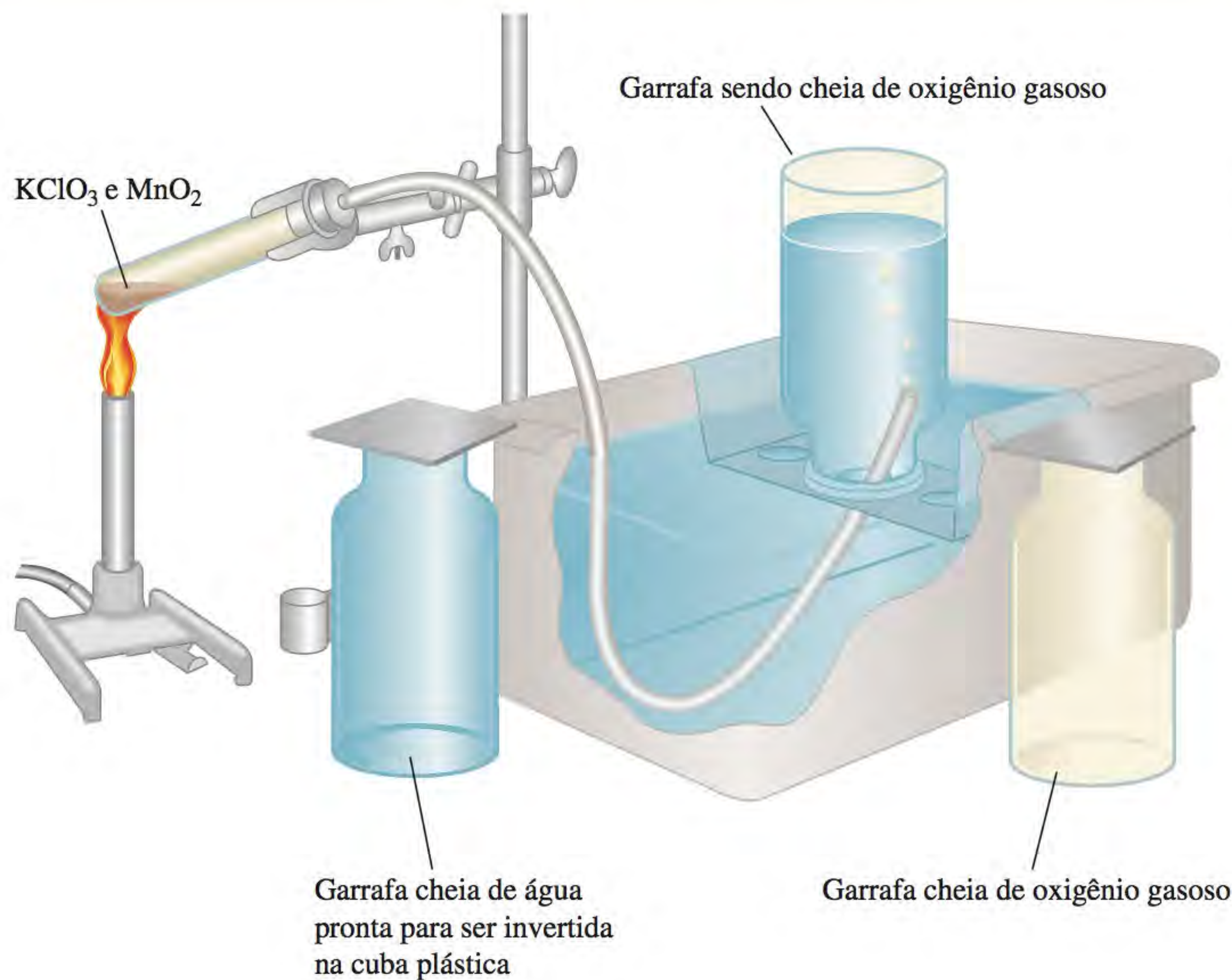



**Figura 5.15** Dispositivo para coletar um gás sobre a água. O oxigênio produzido pelo aquecimento de clorato de potássio ($KClO_3$) na presença de uma pequena quantidade de dióxido de manganês ($MnO_2$), para acelerar a reação, é borbulhado na água e recolhido em uma garrafa, conforme mostrado. A água que está inicialmente presente na garrafa é empurrada ao longo do gargalo pelo oxigênio.

a água e que, praticamente, não se dissolvem nela. Estas hipóteses são válidas para o oxigênio, mas no caso de gases como o $NH_3$, que se dissolvem facilmente em água, tal procedimento não é possível. Contudo, o oxigênio gasoso coletado desta maneira não é puro porque há também vapor de água na garrafa. A pressão total dos gases é igual à soma das pressões exercidas pelo oxigênio e pelo vapor de água:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Devemos, então, ter em conta a pressão resultante da presença de vapor de água quando calculamos a quantidade de $O_2$ produzida. A Tabela 5.3 mostra a pressão de vapor de água a várias temperaturas. Estes resultados estão representados graficamente na Figura 5.16.

O Exemplo 5.15 mostra que podemos usar a lei de Dalton para calcular a quantidade de um gás coletado sobre a água.

**Tabela 5.3** Pressão do vapor de água a várias temperaturas

| Temperatura (°C) | Pressão do vapor de água (mmHg) |
|---|---|
| 0 | 4,58 |
| 5 | 6,54 |
| 10 | 9,21 |
| 15 | 12,79 |
| 20 | 17,54 |
| 25 | 23,76 |
| 30 | 31,82 |
| 35 | 42,18 |
| 40 | 55,32 |
| 45 | 71,88 |
| 50 | 92,51 |
| 55 | 118,04 |
| 60 | 149,38 |
| 65 | 187,54 |
| 70 | 233,7 |
| 75 | 289,1 |
| 80 | 355,1 |
| 85 | 433,6 |
| 90 | 525,76 |
| 95 | 633,90 |
| 100 | 760,00 |

## Exemplo 5.15

O oxigênio gasoso produzido na decomposição do clorato de potássio é coletado como mostra a Figura 5.15. O volume do gás coletado a 24°C e à pressão atmosférica de 762 mmHg é 128 mL. Calcule a massa (em gramas) do oxigênio obtido. A pressão do vapor de água a 24°C é 22,4 mmHg.

***Estratégia*** Para calcular a massa de $O_2$ produzida, primeiro devemos calcular a pressão parcial do $O_2$ na mistura. Que lei dos gases deve ser utilizada? Como converter a pressão do $O_2$ gasoso para massa de $O_2$ em gramas?

(*Continua*)

QUÍMICA EM AÇÃO

## O mergulho e as leis dos gases

O mergulho é um esporte estimulante e, em parte, graças às leis dos gases, uma atividade segura para os mergulhadores que gozam de boa saúde. O desenvolvimento das linhas orientadoras para um retorno à superfície com segurança após um mergulho e a determinação da mistura adequada de gases de modo a evitar uma situação potencialmente fatal durante o mergulho são dois exemplos de como as leis dos gases se aplicam a esta experiência impressionante.

Um mergulho típico é feito a profundidades de 12 a 20 m, mas mergulhos a 25 m são comuns. Como a água do mar tem uma densidade ligeiramente superior à da água doce – cerca de 1,03 g/mL, comparada com 1,00 g/mL – a pressão exercida por uma coluna de 10 m de água do mar é equivalente à pressão de 1 atm. A pressão aumenta com a profundidade, assim, a uma profundidade de 20 m, a pressão da água é de 2 atm, e assim sucessivamente.

O que aconteceria se um mergulhador subisse rapidamente até a superfície sem respirar, de um mergulho de, por exemplo, 6 m? Se a subida começasse a 6 m abaixo do nível do mar, a diminuição total da pressão para esta variação de profundidade seria (6 m/10 m) $\times$ 1 atm, ou seja, 0,6 atm. Quando o mergulhador atingisse a superfície, o volume de ar retido nos seus pulmões teria aumentado de um fator igual a (1 + 0,6) atm/1 atm, ou 1,6 vez. Esta expansão súbita de ar pode ser fatal, rompendo as membranas dos pulmões. Outro problema sério é a ocorrência de uma *embolia*. À medida que o ar se expande no interior dos pulmões, ele é empurrado para dentro de pequenos vasos sanguíneos, chamados de capilares. As bolhas de ar formadas deste modo impedem o fluxo normal de sangue para o cérebro. Quando isso acontece, um mergulhador pode perder a consciência antes de atingir a superfície. A única cura para a embolia é a recompressão. A vítima é colocada em uma câmara cheia de ar comprimido. Ali as bolhas existentes no sangue são reduzidas lentamente a um tamanho inócuo, processo que leva de várias horas até um dia inteiro. Para evitar complicações indesejáveis, os mergulhadores sabem que devem subir lentamente, parando de vez em quando para dar tempo para que o corpo se ajuste à queda de pressão.

O segundo exemplo é uma aplicação direta da lei de Dalton. Em virtude de o oxigênio ser essencial à nossa sobrevivência, é difícil compreender que seu excesso possa ser perigoso. No entanto, a toxicidade por excesso de oxigênio está bem estabelecida. Por exemplo, as crianças recém-nascidas colocadas em tendas de oxigênio sofrem muitas vezes danos no tecido da retina que podem causar cegueira parcial ou total.

O nosso corpo funciona melhor quando o oxigênio tem uma pressão parcial de 0,20 atm, que é a encontrada no ar que respiramos. A pressão parcial do oxigênio é dada por

$$P_{O_2} = X_{O_2}P_T = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}}P_T$$

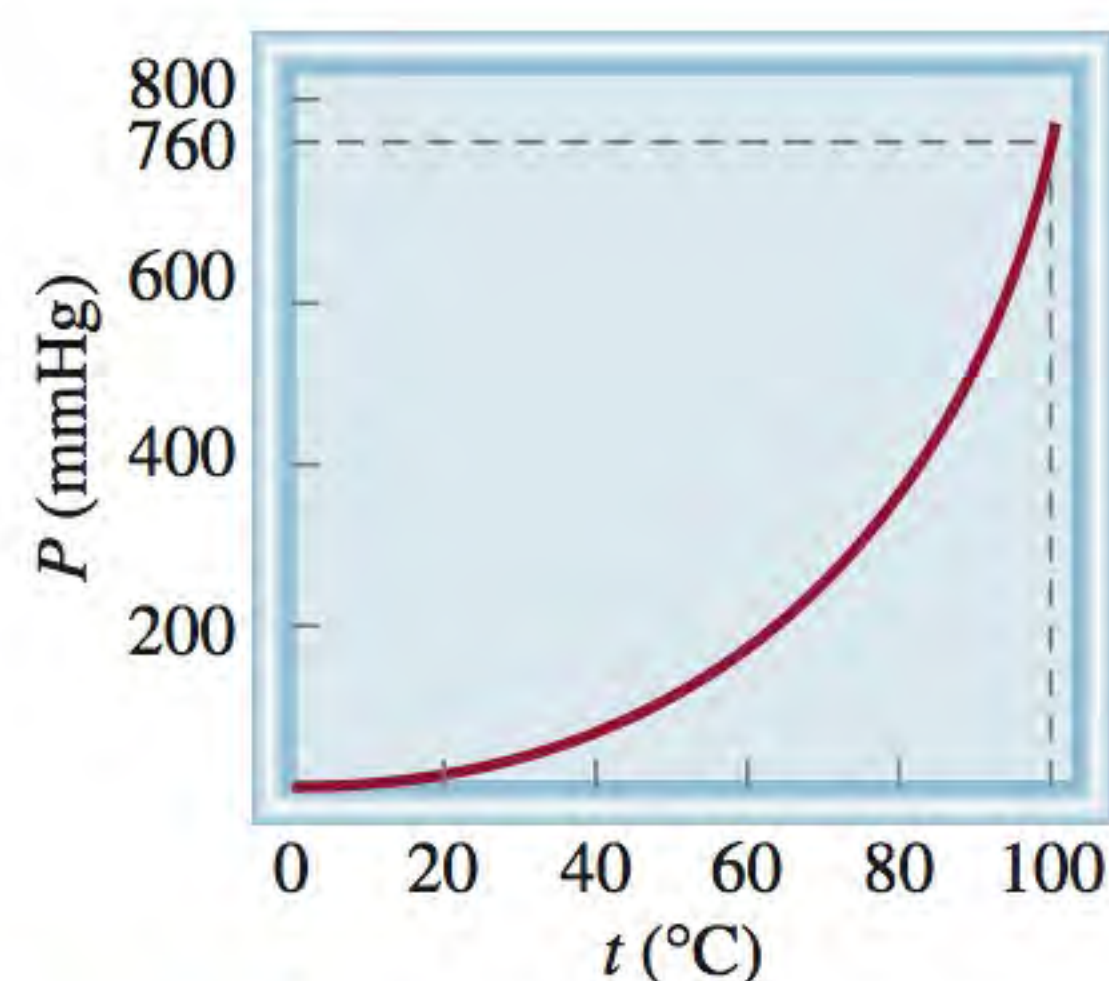
onde $P_T$ é a pressão total. Contudo, uma vez que o volume é diretamente proporcional ao número de mols do gás pre-



**Figura 5.16** Pressão de vapor de água em função da temperatura. Note que, à temperatura de ebulição da água (100°C), a pressão é 760 mmHg, que é exatamente igual a 1 atm.

(*Continuação*)

***Resolução*** A lei de Dalton das pressões parciais informa que

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= 762 \text{ mmHg} - 22{,}4 \text{ mmHg} \\ &= 740 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

A partir da equação dos gases ideais, escrevemos

$$PV = nRT = \frac{m}{\mathcal{M}}RT$$

sente (à temperatura e pressão constantes), agora podemos escrever

$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} P_T$$

A composição do ar é 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio em volume. Quando um mergulhador está submerso, a pressão da água exercida nele é maior do que a pressão atmosférica. A pressão do ar no interior das cavidades do corpo (por exemplo, pulmões e seios nasais) deve ser a mesma que a pressão da água; caso contrário, eles poderiam desmaiar. A pressão do ar inspirado de uma garrafa de um equipamento de mergulho é ajustada automaticamente por uma válvula especial, de modo a assegurar a igualdade entre a pressão do ar e a da água em todos os momentos. Por exemplo, a uma profundidade onde a pressão total seja 2,0 atm, a concentração de oxigênio no ar deve estar reduzida a 10% em volume para manter a mesma pressão parcial de 0,20 atm, isto é,

$$P_{O_2} = 0{,}20 \text{ atm} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 2{,}0 \text{ atm}$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} = \frac{0{,}20 \text{ atm}}{2{,}0 \text{ atm}} = 0{,}10 \text{ ou } 10\%$$

Embora o nitrogênio gasoso pareça a escolha óbvia para misturar com o oxigênio, há um inconveniente. Quando a pressão parcial do nitrogênio excede 1 atm, dissolve-se no sangue uma quantidade de gás suficiente para causar um estado conhecido como *narcose por nitrogênio*. Os efeitos sobre o mergulhador são semelhantes aos da intoxicação por álcool. Sabe-se que os mergulhadores quando sofrem de narcose por nitrogênio fazem coisas tão estranhas como dançar no fundo do mar ou caçar tubarões. Por esta razão, usa-se frequentemente hélio para diluir o oxigênio. O hélio é um gás inerte que é muito menos solúvel no sangue do que o nitrogênio e não produz efeitos narcotizantes.

Mergulhadores

onde $m$ e $\mathcal{M}$ são a massa de $O_2$ recolhido e a massa molar de $O_2$, respectivamente. Por rearranjo da equação, obtemos:

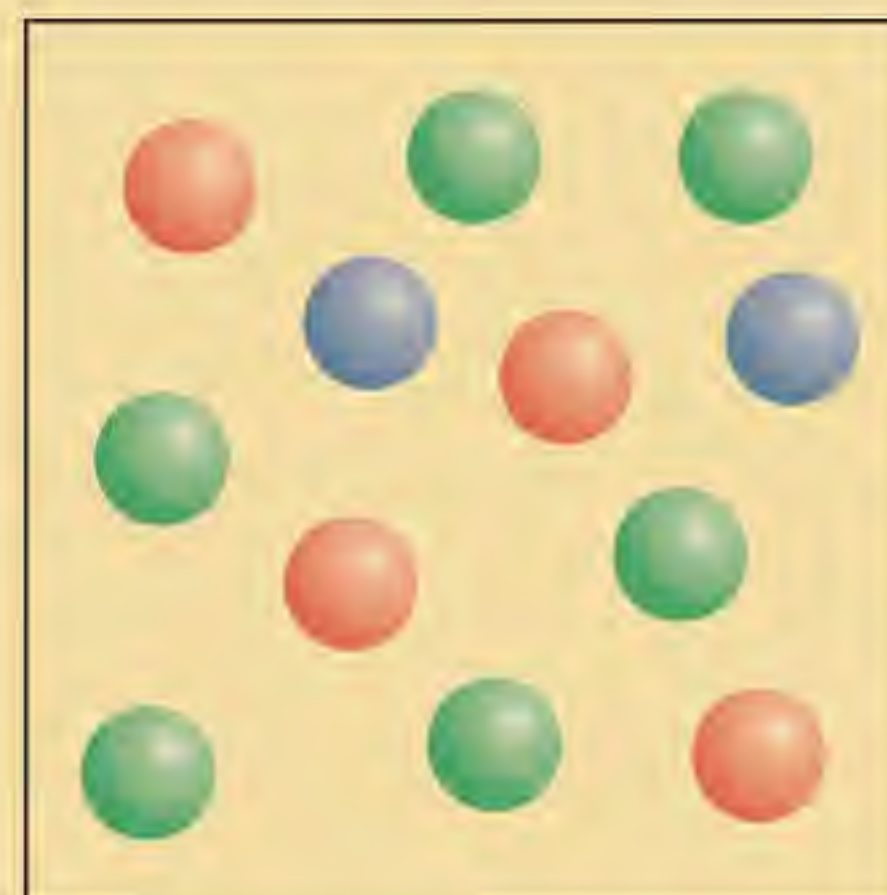
$$m = \frac{PV\mathcal{M}}{RT} = \frac{(740/760)\text{atm}(0{,}128 \text{ L})(32{,}00 \text{ g/mol})}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 + 24) \text{ K}}$$
$$= 0{,}164 \text{ g}$$

***Verificação*** A densidade do oxigênio gasoso é (0,164 g/0,128 L), or 1,28 g/L, que é um valor razoável para gases sob condições atmosféricas (ver Exemplo 5.8).

**Problema semelhante: 5.72.**

***Exercício*** O hidrogênio gasoso produzido quando o cálcio metálico reage com água é coletado conforme ilustrado na Figura 5.15. O volume do gás coletado a 30°C e à pressão de 988 mmHg é 641 mL. Qual é a massa (em gramas) do hidrogênio gasoso obtido? A pressão do vapor de água a 30°C é 31,82 mmHg.

### Revisão de conceitos

Cada uma das esferas coloridas representa uma molécula de gás diferente. Calcule as pressões parciais dos gases se a pressão total for de 2,6 atm.

## 5.7 Teoria cinética molecular dos gases

As leis dos gases ajudam a prever seu comportamento, mas não explicam o que acontece em nível molecular para originar as modificações observadas no mundo macroscópico. Por exemplo, por que o volume de um gás aumenta quando ele é aquecido?

No século XIX, alguns físicos, notadamente Ludwig Boltzmann[8] e James Clerk Maxwell[9], descobriram que as propriedades físicas dos gases podiam ser explicadas com base nos movimentos das moléculas individuais. Este movimento molecular é uma forma de *energia*, definida como a capacidade de realizar trabalho ou de produzir modificações. Em mecânica, *trabalho* é definido como o produto da força pelo deslocamento. Uma vez que a energia pode ser medida como trabalho, escrevemos

$$\begin{aligned}\text{energia} &= \text{trabalho realizado}\\ &= \text{força} \times \text{deslocamento}\end{aligned}$$

A *unidade SI de energia* é o ***joule (J):***[10]

$$\begin{aligned}1\text{ J} &= 1\text{ kg m}^2/\text{s}^2\\ &= 1\text{ N m}\end{aligned}$$

Alternativamente, a energia pode ser expressa em quilojoules (kJ):

$$1\text{ kJ} = 1000\text{J}$$

Como veremos no Capítulo 6, há muitas formas de energia. A ***energia cinética (EC)*** é o tipo de energia despendida por um objeto em movimento, ou *energia do movimento.*

As descobertas de Maxwell, Boltzmann e outros deram origem a *diversas generalizações sobre o comportamento dos gases* que ficaram conhecidas, desde

[8] Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Físico austríaco. Embora Boltzmann fosse um dos maiores físicos teóricos de todos os tempos, o seu trabalho não foi reconhecido pelos outros cientistas na sua época. Doente e sofrendo de grande depressão, suicidou-se em 1906.

[9] James Clerk Maxwell (1831-1879). Físico escocês. Maxwell foi um dos grandes físicos teóricos do século XIX; o seu trabalho abrangeu muitas áreas da física, incluindo a teoria cinética dos gases, a termodinâmica, a eletricidade e o magnetismo.

[10] James Prescott Joule (1818-1889). Físico inglês. Quando jovem, Joule foi aluno de John Dalton. Suas contribuições foram a determinação do equivalente mecânico do calor e a conversão entre a energia mecânica e a energia térmica.

então, como a **teoria cinética molecular dos gases**. As hipóteses fundamentais da teoria cinética são as seguintes:

A teoria cinética dos gases considera as moléculas como esferas rígidas sem estrutura interna.

1. Um gás é constituído por moléculas, separadas umas das outras por distâncias muito maiores que as suas próprias dimensões. As moléculas podem ser consideradas como pontos, isto é, possuem massa mas têm volume desprezível.
2. As moléculas de um gás estão em movimento constante em todas as direções e colidem frequentemente umas com as outras. As colisões entre as moléculas são perfeitamente elásticas. Em outras palavras, a energia é transferida de uma molécula para outra como consequência de uma colisão. No entanto, a energia total das moléculas de um sistema permanece constante.
3. Não há forças atrativas nem repulsivas entre as moléculas de um gás.
4. A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura do gás, em kelvin. Quaisquer gases à mesma temperatura têm a mesma energia cinética. A energia cinética média de uma molécula é dada por

$$\overline{\text{KE}} = \tfrac{1}{2}m\overline{u^2}$$

onde $m$ é a massa da molécula e $u$ a sua velocidade. A barra horizontal indica um valor médio. A quantidade $\overline{u^2}$ é designada velocidade quadrática média; é a média das velocidades de todas as moléculas ao quadrado:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \cdots + u_N^2}{N}$$

onde $N$ é o número de moléculas.

A partir da hipótese 4, escrevemos

$$\overline{\text{KE}} \propto T$$

$$\tfrac{1}{2}m\overline{u^2} \propto T$$

Dessa forma,

$$\overline{\text{KE}} = \tfrac{1}{2}m\overline{u^2} = CT \qquad (5.15)$$

onde $C$ é a constante de proporcionalidade e $T$ é a temperatura absoluta.

De acordo com a teoria cinética, a pressão de um gás é o resultado das colisões entre as suas moléculas e as paredes do recipiente. A pressão depende da frequência das colisões por unidade de área e da força com que as moléculas batem na parede. A teoria possibilita também uma interpretação molecular da temperatura. De acordo com a Equação (5.15), a temperatura absoluta de um gás é uma medida da energia cinética média das moléculas. Em outras palavras, a temperatura absoluta dá a indicação sobre o movimento aleatório das moléculas – quanto mais elevada for a temperatura, maior será a energia do movimento. O movimento molecular aleatório é, por vezes, referido como movimento térmico, porque está relacionado com a temperatura da amostra gasosa.

## Aplicação às leis dos gases

Embora a teoria cinética dos gases se baseie em um modelo muito simples, o tratamento matemático envolvido é complexo. No entanto, é possível aplicar a teoria em uma base qualitativa para tratar das propriedades gerais das substâncias no estado gasoso. Os exemplos seguintes ilustram a amplitude da sua utilidade:

- **Compressibilidade dos gases.** Uma vez que as moléculas na fase gasosa estão separadas por grandes distâncias (hipótese 1), os gases podem ser comprimidos facilmente para ocupar menos volume.

- **Lei de Boyle.** A pressão exercida por um gás resulta do choque das suas moléculas com as paredes do recipiente. A velocidade, ou o número de colisões moleculares com as paredes por segundo, é proporcional à densidade (isto é, ao número de moléculas por unidade de volume) do gás. Diminuir o volume de uma dada quantidade de gás aumenta a sua densidade e, consequentemente, a frequência das colisões. Por esta razão, a pressão de um gás é inversamente proporcional ao volume que ele ocupa.
- **Lei de Charles.** Dado que a energia cinética média das moléculas de um gás é proporcional à temperatura absoluta da amostra (hipótese 4), um aumento de temperatura implica um aumento da energia cinética média. Então, se o gás for aquecido, as moléculas colidirão com as paredes do recipiente mais frequentemente e com mais força, elevando a pressão. O volume do gás aumentará até que a sua pressão seja equilibrada pela pressão externa constante (ver Figura 5.8).

Outro modo de enunciar a lei de Avogadro é dizer que, à mesma pressão e temperatura, volumes iguais de gases (sejam do mesmo gás ou de gases diferentes) contêm igual número de moléculas.

- **Lei de Avogadro.** Mostramos que a pressão de um gás é diretamente proporcional à densidade e à temperatura. Uma vez que a massa do gás é diretamente proporcional ao número de mols ($n$), podemos representar a densidade por $n/V$. Portanto,

$$P \propto \frac{n}{V}T$$

Para dois gases, 1 e 2, escrevemos

$$P_1 \propto \frac{n_1T_1}{V_1} = C\frac{n_1T_1}{V_1}$$
$$P_2 \propto \frac{n_2T_2}{V_2} = C\frac{n_2T_2}{V_2}$$

onde $C$ é a constante de proporcionalidade. Então, para dois gases nas mesmas condições de pressão, volume e temperatura (isto é, quando $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$ e $V_1 = V_2$), $n_1 = n_2$, o que traduz a expressão matemática da lei de Avogadro.

- **Lei de Dalton das pressões parciais.** Se as moléculas não se atraem nem se repelem (hipótese 3), então a pressão exercida pelas moléculas de um gás não é afetada pela presença de outro gás. Consequentemente, a pressão total é dada pela soma das pressões dos gases individuais.

## Distribuição das velocidades moleculares

A teoria cinética dos gases permite estudar o movimento molecular com mais detalhes. Suponhamos que temos inúmeras moléculas gasosas, por exemplo, um mol, dentro de um recipiente. Desde que se mantenha a temperatura constante, a energia cinética média e a velocidade quadrática média não vão variar ao longo do tempo. Como se deve esperar, o movimento das moléculas é totalmente aleatório e imprevisível. Em um dado instante, quantas moléculas estão se movendo com uma determinada velocidade? Para responder a esta questão, Maxwell analisou o comportamento das moléculas de gases a diferentes temperaturas.

A Figura 5.17(a) mostra *curvas típicas de distribuição de velocidades de Maxwell* para o nitrogênio gasoso a três temperaturas. A uma dada temperatura, a curva de distribuição informa o número de moléculas que se movem com uma certa velocidade. O pico de cada curva representa a *velocidade mais provável*, isto é, a velocidade do maior número de moléculas. Note que a velocidade

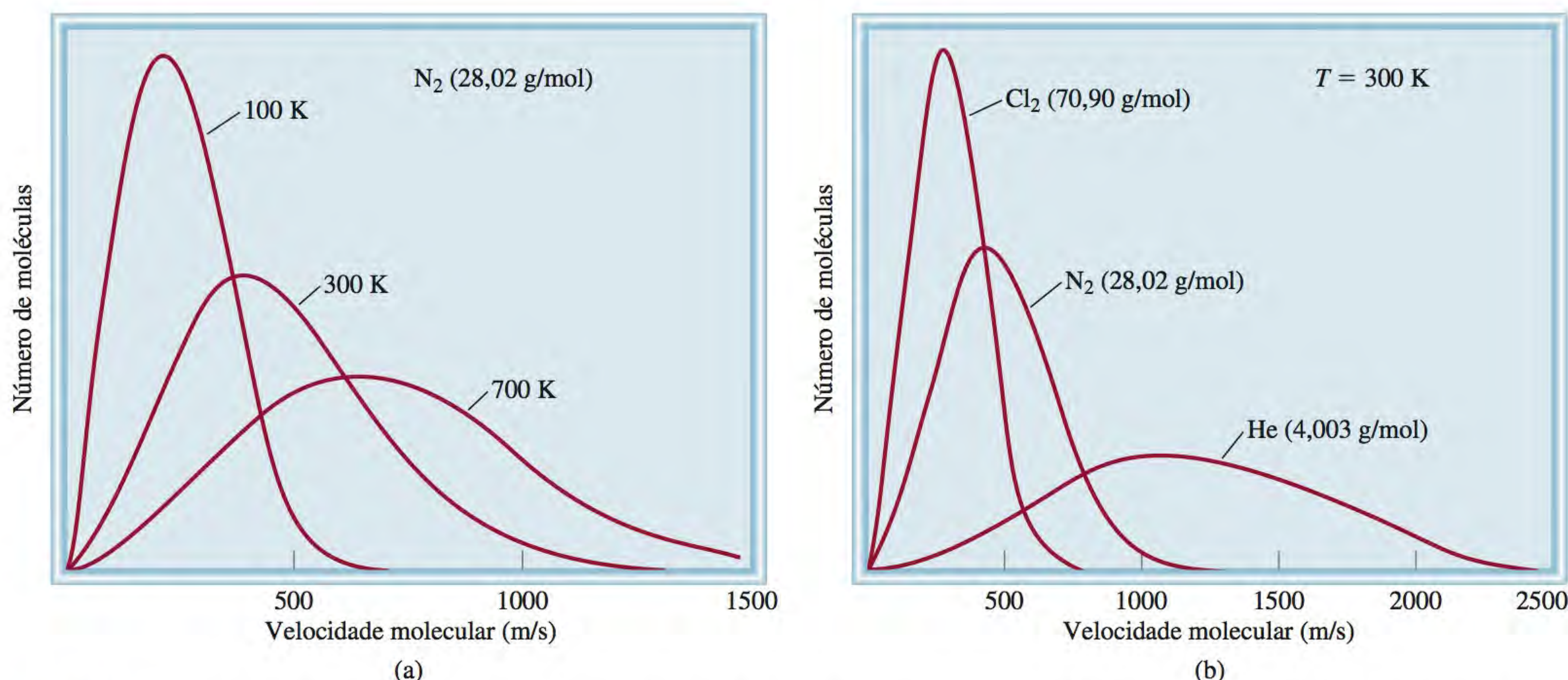



**Figura 5.17** (a) A distribuição das velocidades para o nitrogênio gasoso a três temperaturas. A temperaturas mais elevadas, um maior número de moléculas move-se com mais rapidez. (b) As distribuições de velocidades para três gases a 300 K. A uma dada temperatura, as moléculas mais leves movem-se, em média, mais rapidamente.

mais provável aumenta quando a temperatura aumenta (o pico desloca-se para a direita). Além disso, a curva também começa a achatar com o aumento da temperatura, indicando um aumento do número de moléculas que se movem com mais velocidade. A Figura 5.17(b) mostra as distribuições de velocidade de três gases à *mesma* temperatura. Pode-se explicar a diferença das curvas considerando que as moléculas mais leves se deslocam, em média, com mais rapidez que as mais pesadas.

A distribuição das velocidades moleculares pode ser demonstrada com o dispositivo apresentado na Figura 5.18. Um feixe de átomos (ou moléculas) sai de um forno a uma temperatura conhecida e passa por uma fenda (para colimar o feixe). Os dois discos montados no mesmo eixo são rotacionados por um motor. O primeiro disco é designado "interruptor", e o segundo, detector. O objetivo do "interruptor" é permitir que pequenas rajadas de átomos (ou moléculas) passem por ele sempre que a fenda estiver alinhada com o fei-

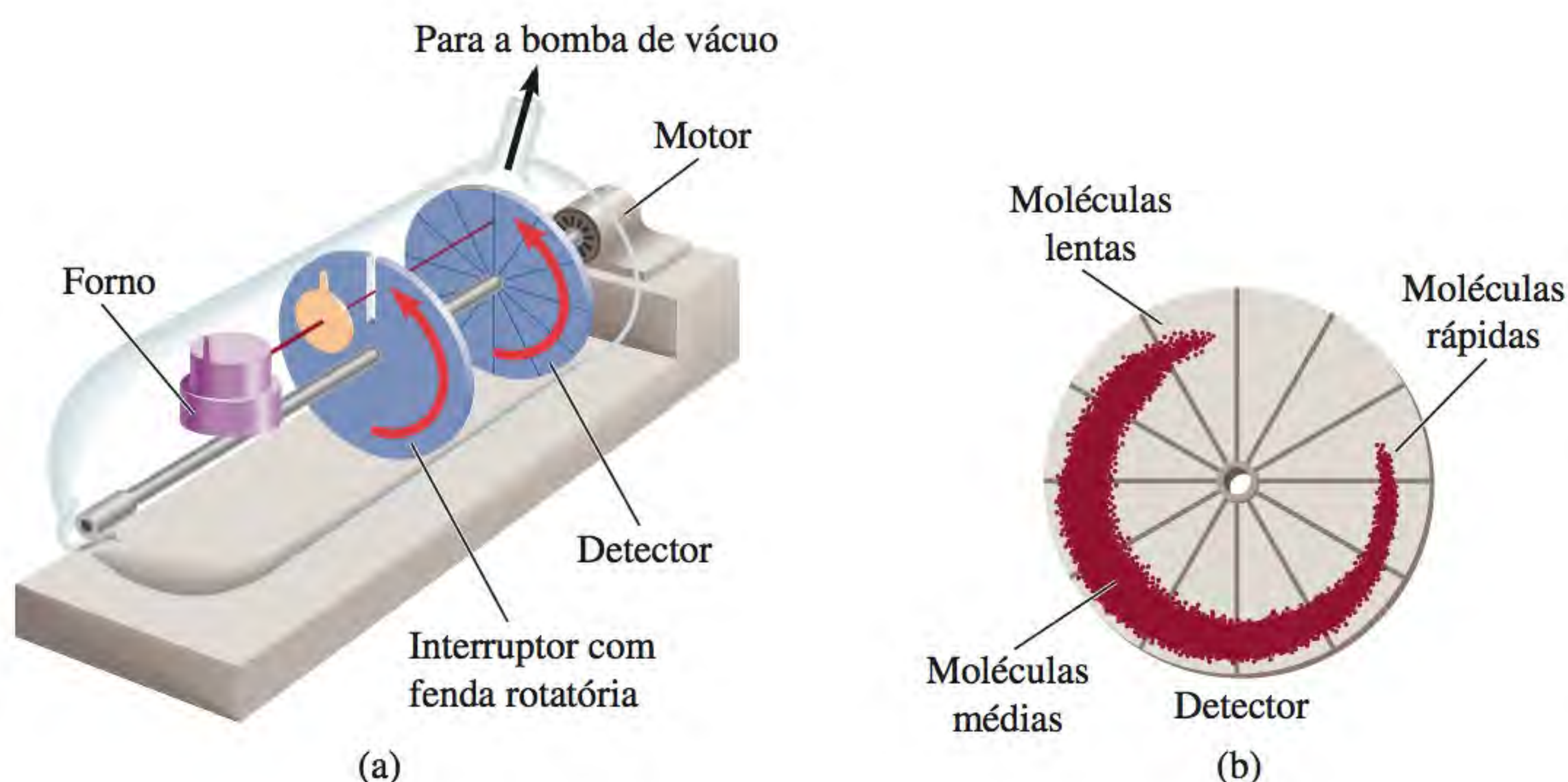



**Figura 5.18** (a) Dispositivo para estudar a distribuição molecular das velocidades a uma determinada temperatura. A bomba de vácuo obriga as moléculas a deslocarem-se da esquerda para a direita, conforme mostrado. (b) A distribuição da deposição no detector fornece o intervalo de variação das velocidades moleculares. A densidade da deposição é proporcional à fração das moléculas que se movem com velocidades diferentes.

xe. Em cada rajada, as moléculas que se movem mais rapidamente atingirão primeiro o detector do que as que se movem mais lentamente. No final, será depositada uma camada no detector. Uma vez que os discos giram com a mesma velocidade, as moléculas da rajada seguinte colidirão no disco detector aproximadamente no mesmo local que as moléculas que possuíam igual velocidade na rajada anterior. A deposição molecular se tornará visível ao fim de certo tempo. A densidade da deposição indica a distribuição das velocidades moleculares àquela temperatura.

## Raiz quadrada da velocidade quadrática média

Há métodos comparáveis de estimar a velocidade "média" das moléculas; um deles é o da velocidade quadrática média.

Com que rapidez se move uma molécula, em média, a qualquer temperatura $T$? Uma forma de estimar a velocidade molecular é calcular a ***raiz quadrada da velocidade quadrática média*** (**$u_{vqm}$**), que é uma *velocidade molecular média*. Um dos resultados da teoria cinética dos gases é que a energia cinética total de um mol de qualquer gás é igual a $\frac{3}{2}RT$. Anteriormente, vimos que a energia cinética média de uma molécula é $\frac{1}{2}m\overline{u^2}$ e, por isso, escrevemos

$$\overline{\text{KE}} = \frac{3}{2}RT$$
$$N_A\left(\frac{1}{2}m\overline{u^2}\right) = \frac{3}{2}RT$$

onde $N_A$ é o número de Avogadro e $m$ é a massa de uma única molécula. Como $N_A m = \mathcal{M}$, essa equação pode ser rearranjada, dando

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{\mathcal{M}}$$

Aplicando a raiz quadrada a ambos os membros, obtemos

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{vqm} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \quad (5.16)$$

A Equação (5.16) mostra que a velocidade quadrática média de um gás aumenta com a raiz quadrada da sua temperatura (em kelvin). Como $\mathcal{M}$ se encontra no denominador, quanto mais pesado for o gás, mais lentamente se movem as suas moléculas. Se substituirmos $R$ por 8,314 J/K · mol (ver Apêndice 2) e convertermos a massa molar a kg/mol, então $u_{vqm}$ será calculado em metro por segundo (m/s). Este procedimento é ilustrado no Exemplo 5.16.

## Exemplo 5.16

Calcule a raiz quadrada das velocidades quadráticas médias dos átomos de hélio e das moléculas de nitrogênio em m/s a 25°C.

***Estratégia*** Para calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média, necessitamos da Equação (5.16). Que unidades devem ser usadas para $R$ e $\mathcal{M}$ de modo que $u_{vqm}$ seja expresso em m/s?

***Resolução*** Para calcular $u_{vqm}$, as unidades de $R$ devem ser 8,314 J/K · mol e, como 1 J = 1 kg m$^2$/s$^2$, a massa molar deve estar em kg/mol. A massa molar de He é 4,003 g/mol, ou $4{,}003 \times 10^{-3}$ kg/mol. Da Equação (5.16),

$$u_{vqm} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}$$
$$= \sqrt{\frac{3(8{,}314\ \text{J/K}\cdot\text{mol})(298\ \text{K})}{4{,}003 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}}}$$
$$= \sqrt{1{,}86 \times 10^6\ \text{J/kg}}$$

Usando o fator de conversão 1 J = 1 kg m²/s², obtemos

$$u_{vqm} = \sqrt{1,86 \times 10^6 \text{ kg m}^2/\text{kg} \cdot \text{s}^2}$$
$$= \sqrt{1,86 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2}$$
$$= 1,36 \times 10^3 \text{ m/s}$$

O procedimento é o mesmo para $N_2$, cuja massa molar é 28,02 g/mol, ou 2,802 × $10^{-2}$ kg/mol, de modo que escrevemos

$$u_{vqm} = \sqrt{\frac{3(8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mole})(298 \text{ K})}{2,802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}}}$$
$$= \sqrt{2,65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2}$$
$$= 515 \text{ m/s}$$

***Verificação*** Dado que o He é um gás menos denso, esperamos que, em média, os seus átomos se movam com mais rapidez do que os de $N_2$. Uma maneira rápida de verificar a resposta é ver que a razão dos dois valores $u_{vqm}$ ($1,36 \times 10^3/515 \approx 2,6$) deve ser igual à raiz quadrada da razão entre as massas molares de $N_2$ e He, isto é, $\sqrt{28/4} \approx 2,6$.

***Exercício*** Calcule a raiz quadrada da velocidade quadrática média do cloro molecular em m/s a 20°C.

**Figura 5.19** O trajeto percorrido por uma única molécula de gás. Cada mudança no sentido representa uma colisão com outra molécula.

Problemas semelhantes: 5.81, 5.82.

Os cálculos no Exemplo 5.16 têm uma relação interessante com a composição da atmosfera da Terra. A Terra, ao contrário de Júpiter, por exemplo, não tem quantidades apreciáveis de hidrogênio ou hélio na sua atmosfera. Por quê? Sendo um planeta menor, a Terra tem uma atração gravitacional mais fraca em relação a essas moléculas leves. Um cálculo muito simples mostra que uma molécula, para escapar do campo gravitacional da Terra, tem de possuir uma velocidade de escape igual ou maior do que $1,1 \times 10^4$ m/s. Uma vez que a velocidade média do hélio é consideravelmente maior do que a do nitrogênio ou do oxigênio moleculares, mais átomos de hélio escapam da atmosfera terrestre para o espaço. Consequentemente, na nossa atmosfera há apenas traços de hélio. Por outro lado, Júpiter, com uma massa aproximadamente 320 vezes maior do que a da Terra, retém tanto gases densos quanto pouco densos na sua atmosfera.

O texto *Química em Ação* na página 208 descreve um fenômeno fascinante que envolve gases a temperaturas extremamente baixas.

Júpiter. O interior deste planeta maciço é principalmente constituído por hidrogênio.

## Difusão e efusão dos gases

Vamos abordar dois fenômenos baseados no movimento dos gases.

### Difusão dos gases

Uma demonstração direta do movimento aleatório dos gases é proporcionada pela ***difusão***, a *mistura gradual das moléculas de um gás com as moléculas de outro devido às suas propriedades cinéticas*. Apesar de as velocidades moleculares serem muito elevadas, o processo de difusão demora um tempo relativamente longo até ficar completo. Por exemplo, quando se abre um frasco com solução de amônia concentrada na extremidade de uma bancada de um laboratório, demora algum tempo até que uma pessoa colocada na outra extremidade sinta o cheiro. Isso porque uma molécula, ao mover-se de uma extremidade da bancada para a outra, sofre numerosas colisões, conforme mostrado na Figura 5.19. Assim, a difusão dos gases acontece sempre gradualmente, e não de forma instantânea, como as velocidades moleculares parecem sugerir. Além disso, como a velocidade quadrática média de um gás menos denso é maior do que a de um gás mais denso (ver Exemplo 5.16), um gás menos denso se difundirá mais depressa do que um gás mais denso. A Figura 5.20 ilustra a difusão gasosa.

A difusão procede sempre a partir da região de maior concentração para outra com concentração inferior.

Animação
Difusão de gases

QUÍMICA EM AÇÃO

## Átomos superfrios

O que acontece a um gás quando resfriado até temperaturas muito próximas do zero absoluto? Há mais de 85 anos, Albert Einstein, dando continuidade ao trabalho do físico indiano Satyendra Nath Bose, previu que os átomos de determinados elementos no estado gasoso e a temperaturas muito baixas poderiam "aglutinar" ou "condensar", originando uma única entidade e uma nova forma de matéria. Ao contrário dos gases, líquidos e sólidos comuns, esta substância superfria, designada por condensado de Bose-Einstein (CBE), não conteria qualquer átomo individual porque os átomos originais se sobreporiam uns aos outros, deixando de haver espaço entre eles.

A hipótese de Einstein levou a um esforço internacional para produzir o CBE. Mas, como acontece por vezes em ciência, a tecnologia necessária, até muito recentemente, não estava disponível e, por isso, as investigações foram infrutíferas. Os lasers, que usam um processo baseado em outra das ideias de Einstein, não foram especialmente projetados para a pesquisa do CBE, mas tornaram-se uma ferramenta crucial neste trabalho.

Finalmente, em 1995, os físicos encontraram a evidência que estavam procurando durante muito tempo. Um grupo na Universidade do Colorado foi o primeiro a relatar o sucesso. Eles criaram um CBE resfriando uma amostra de átomos gasosos de rubídio (Rb) a aproximadamente $1{,}7 \times 10^{-7}$ K por meio de uma técnica designada "resfriamento por laser", um processo em que uma luz laser é dirigida para um feixe de átomos, chocando com eles e diminuindo drasticamente a sua velocidade. Os átomos de Rb foram resfriados em um "melaço óptico" produzido pela interseção de seis lasers. Os átomos mais lentos, "os mais frios", ficaram retidos em um campo magnético, enquanto os mais rápidos, "os mais quentes", escaparam, removendo deste modo mais energia do gás. Nestas circunstâncias, a energia cinética dos átomos retidos era praticamente zero, o que explica a temperatura extremamente baixa do gás. Nestas condições, os átomos de Rb originaram o condensado, tal como Einstein tinha previsto. Embora este CBE fosse invisível a olho nu (media apenas $5 \times 10^{-3}$ cm de diâmetro), os cientistas conseguiram capturar a sua imagem na tela de um computador focando nele outro feixe de laser. O laser quebrou o CBE após aproximadamente 15 segundos, mas foi tempo suficiente para registrar a sua existência.

A figura mostra a distribuição de velocidades* de Maxwell dos átomos de Rb a esta temperatura. As cores indicam o número de átomos que têm a velocidade especificada pelos dois eixos horizontais. As zonas azuis e brancas representam os átomos que se fundiram para dar origem ao CBE.

A distribuição de velocidade de Maxwell dos átomos de Rb a aproximadamente $1{,}7 \times 10^{-7}$ K. A velocidade aumenta do centro (zero) para fora ao longo dos dois eixos. A cor vermelha representa o número mais baixo de átomos de Rb e a cor branca o mais elevado. A rapidez média na região branca é aproximadamente 0,5 mm/s.

Nas semanas em que o grupo do Colorado fez a descoberta, um grupo de cientistas na Rice University, usando técnicas semelhantes, obteve sucesso com a produção de um CBE com átomos de lítio e, em 1998, cientistas no Instituto de Tecnologia de Massachusetts produziram um CBE com átomos de hidrogênio. Desde então, houve progresso na compreensão das propriedades do CBE em geral, e as experiências agora vão se estender a sistemas moleculares. Espera-se que os estudos do CBE esclareçam as propriedades atômicas que ainda não estão completamente compreendidas (ver Capítulo 7) e o mecanismo da supercondutividade (ver *Química em Ação*, no Capítulo 11). Um benefício adicional pode ser o desenvolvimento de lasers melhores. Outras aplicações dependerão de mais estudos sobre o próprio CBE. Contudo, a descoberta de uma nova forma de matéria é um dos feitos científicos mais importantes do século XX.

---

* A distribuição de velocidade de Maxwell difere da distribuição de rapidez já que a velocidade tem valor e sentido. Assim, a velocidade pode ter valores positivos e negativos, enquanto a rapidez apenas pode ter valores zero ou positivos.

**Figura 5.20** Difusão de um gás. $NH_3$ gasosa (de um frasco contendo amônia) combina-se com HCl gasoso (de um frasco contendo ácido clorídrico) para formar $NH_4Cl$ sólido. Uma vez que $NH_3$ é menos densa e, portanto, se difunde mais rapidamente, o sólido $NH_4Cl$ aparece primeiro mais próximo da garrafa de HCl (à direita).

Em 1832, o químico escocês Thomas Graham[11] descobriu que, *sob as mesmas condições de temperatura e pressão, as taxas de difusão dos gases são inversamente proporcionais às raízes quadradas de suas massas molares*. Esta declaração, agora conhecida como ***lei de difusão de Graham***, é expressa matematicamente como

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \qquad (5.17)$$

em que $r_1$ e $r_2$ são as taxas de difusão dos gases 1 e 2, e $\mathcal{M}_1$ e $\mathcal{M}_2$ são, respectivamente, as suas massas molares.

## Efusão dos gases

Enquanto a difusão é um processo pelo qual um gás se mistura gradualmente com outro, a ***efusão*** *é o processo pelo qual um gás sob pressão escapa a partir de um recipiente para outro através de um orifício.* A Figura 5.21 mostra a efusão de um gás no vácuo. Embora a efusão seja diferente da difusão por natureza, a taxa de efusão de um gás tem a mesma forma que a lei de difusão de Graham [ver Equação (5.17)]. Um balão de borracha cheio de hélio esvazia-se mais rapidamente do que um balão cheio de ar porque a taxa de efusão através dos poros da borracha é mais alta para os átomos de hélio mais leves do que para as moléculas de ar. Industrialmente, a efusão dos gases é usada para separar isótopos de urânio na forma de $^{235}UF_6$ e $^{238}UF_6$ gasosos. Os cientistas, ao submeterem os gases a vários estágios de efusão, foram capazes de obter o isótopo $^{235}U$ altamente enriquecido que foi utilizado na construção de bombas atômicas durante a Segunda Guerra Mundial.

O Exemplo 5.17 mostra uma aplicação da lei de Graham.

Gás Vácuo

**Figura 5.21** Efusão dos gases. As moléculas do gás movem-se de uma região de alta pressão (à esquerda) para uma região de baixa pressão através do orifício.

## Exemplo 5.17

Um gás inflamável constituído apenas por carbono e hidrogênio se efunde através de uma barreira porosa em 1,50 min. Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, um volume igual de vapor de bromo leva 4,73 min para se efundir através da mesma barreira. Calcule a massa molar do gás desconhecido e sugira qual é a identidade deste gás.

(*Continua*)

[11] Thomas Graham (1805-1869). Químico escocês. Graham foi o autor de trabalhos importantes sobre a osmose e caracterizou vários ácidos fosfóricos.

(*Continuação*)

***Estratégia*** A taxa de difusão é o número de moléculas que atravessam uma membrana porosa em um dado tempo. Quanto maior for o tempo, menor é a taxa. Portanto, a taxa é *inversamente* proporcional ao tempo necessário para a difusão. A Equação (5.17) pode agora ser escrita da forma $r_1/r_2 = t_2/t_1 = \sqrt{\mathcal{M}_2/\mathcal{M}_1}$, onde $t_1$ e $t_2$ são o tempo de efusão dos gases 1 e 2, respectivamente.

***Solução*** A partir da massa molar do $Br_2$, escrevemos

$$\frac{1{,}50 \text{ min}}{4{,}73 \text{ min}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}}{159{,}8 \text{ g/mol}}}$$

onde $\mathcal{M}$ é a massa molar do gás desconhecido. Resolvendo em função de $\mathcal{M}$, obtemos

$$\mathcal{M} = \left(\frac{1{,}50 \text{ min}}{4{,}73 \text{ min}}\right)^2 \times 159{,}8 \text{ g/mol}$$
$$= 16{,}1 \text{ g/mol}$$

Como a massa molar do carbono é 12,01 g e a do hidrogênio é 1,008 g, o gás é o metano ($CH_4$).

**Problemas semelhantes: 5.87, 5.88.**

***Exercício*** Um gás desconhecido demora 192 s para se efundir através de uma membrana porosa e o mesmo volume de $N_2$ gasoso demora 84 s à mesma temperatura e pressão. Qual é a massa molar do gás desconhecido?

### Revisão de conceitos

Se um mol de He e um mol de $Cl_2$ gasosos são comparados a CPTP, qual das seguintes quantidades será igual à outra? (a) Velocidade quadrática média, (b) taxa de efusão, (c) energia cinética média, (d) volume.

## 5.8 Desvios do comportamento ideal

As leis dos gases e a teoria cinética molecular pressupõem que as moléculas no estado gasoso não exercem qualquer tipo de força, atrativa ou repulsiva, umas sobre as outras. Outro pressuposto é que o volume das moléculas é desprezível quando comparado com o do recipiente. Diz-se que um gás que satisfaça estas duas condições apresenta um *comportamento ideal*.

Embora suponhamos que os gases reais se comportem como um gás ideal, não se pode esperar que o sejam em todas as condições. Por exemplo, sem forças intermoleculares, os gases não poderiam condensar para formar líquidos. A questão importante é a seguinte: em que condições é mais provável que os gases não se comportem como gases perfeitos?

A Figura 5.22 mostra gráficos $PV/RT$ em função de $P$ para três gases reais e um gás ideal a uma dada temperatura. Estes gráficos fornecem um teste para o comportamento do gás ideal. De acordo com a equação dos gases ideais (para 1 mol de gás), $PV/RT$ é igual a 1, independentemente da pressão do gás real. (Quando $n = 1$, $PV = nRT$ se torna $PV = RT$, ou $PV/RT = 1$.) Isso só é verdadeiro para gases reais a pressões moderadamente baixas ($\leq 5$ atm); à medida que a pressão aumenta, observam-se desvios significativos. As forças atrativas entre as moléculas só atuam a distâncias relativamente curtas. Em um gás à pressão atmosférica, as moléculas estão muito afastadas e estas forças atrativas são desprezíveis. A pressões elevadas, a densidade do gás aumenta; as moléculas estão muito mais perto umas das outras. Então, as forças intermoleculares podem tornar-se de tal modo significativas que afetam o movimento das moléculas e o gás deixa de se comportar como um gás ideal.

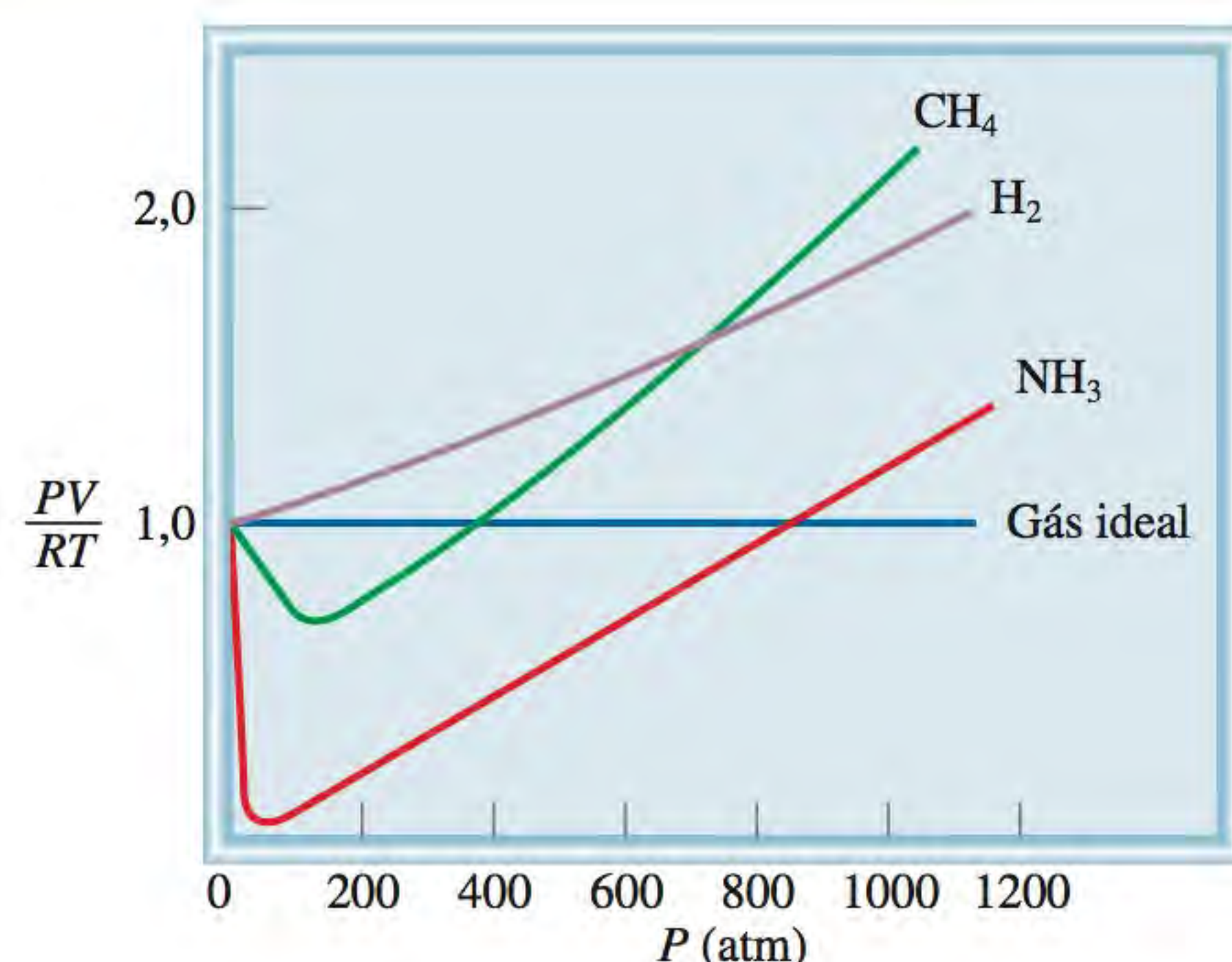



**Figura 5.22** Gráfico de *PV/RT versus* *P* de 1 mol de um gás a 0°C. Para um mol de gás ideal, *PV/RT* = 1, independentemente da pressão do gás. Para os gases reais, observamos vários desvios da idealidade a pressões elevadas. A pressões muito baixas, todos os gases exibem comportamento ideal; isto é, os seus valores *PV/RT* convergem para 1 à medida que *P* se aproxima de zero.

Outra maneira de observar o desvio no comportamento do gás ideal é baixar a temperatura. O resfriamento de um gás diminui a energia cinética média das moléculas, o que, de certo modo, as priva da sua capacidade de vencer a influência das suas atrações mútuas.

Para estudar com precisão os gases reais, precisamos modificar a equação dos gases ideais, levando em conta as forças intermoleculares e os volumes moleculares finitos. Esta análise foi feita pela primeira vez em 1873 pelo físico holandês J. D. van der Waals[12]. O tratamento de van der Waals, além de ser matematicamente simples, fornece uma interpretação para o comportamento dos gases reais em nível molecular.

Consideremos uma determinada molécula aproximando-se da parede do recipiente (Figura 5.23). As atrações exercidas pelas moléculas vizinhas tendem a amortecer o choque desta molécula com a parede. O efeito global é a diminuição da pressão em relação ao valor esperado para um gás ideal. Van der Waals sugeriu que a pressão exercida por um gás ideal, $P_{\text{ideal}}$, estava relacionada com a pressão medida experimentalmente, $P_{\text{real}}$, da seguinte forma:

$$\underset{\substack{\text{pressão}\\ \text{observada}}}{P_{\text{ideal}} = \underset{\uparrow}{P_{\text{real}}}} + \underset{\substack{\uparrow\\ \text{termo de}\\ \text{correção}}}{\frac{an^2}{V^2}}$$

onde $a$ é uma constante e $n$ e $V$ são o número de mols e o volume do recipiente, respectivamente. O termo de correção da pressão ($an^2/V^2$) pode ser explicado como segue. A interação entre as moléculas que dá origem ao afastamento do comportamento de gás ideal depende da frequência com que duas moléculas se aproximam uma da outra. A frequência de tais "encontros" aumenta com o quadrado do número de moléculas por unidade de volume, ($n^2/V^2$), porque a probabilidade de encontrar cada uma das duas moléculas em uma determinada região é proporcional a $n/V$. Portanto, $a$ é apenas uma constante de proporcionalidade no termo de correção da pressão.

Outra correção diz respeito ao volume ocupado pelas moléculas do gás. A quantidade $V$, na equação dos gases ideais, representa o volume do recipiente. Contudo, cada molécula ocupa um volume intrínseco finito, embora pequeno. Portanto, o volume efetivo do gás torna-se igual a ($V - nb$), onde $n$ é o número de mols do gás e $b$ é uma constante. O termo $nb$ representa o volume ocupado por $n$ mols do gás.

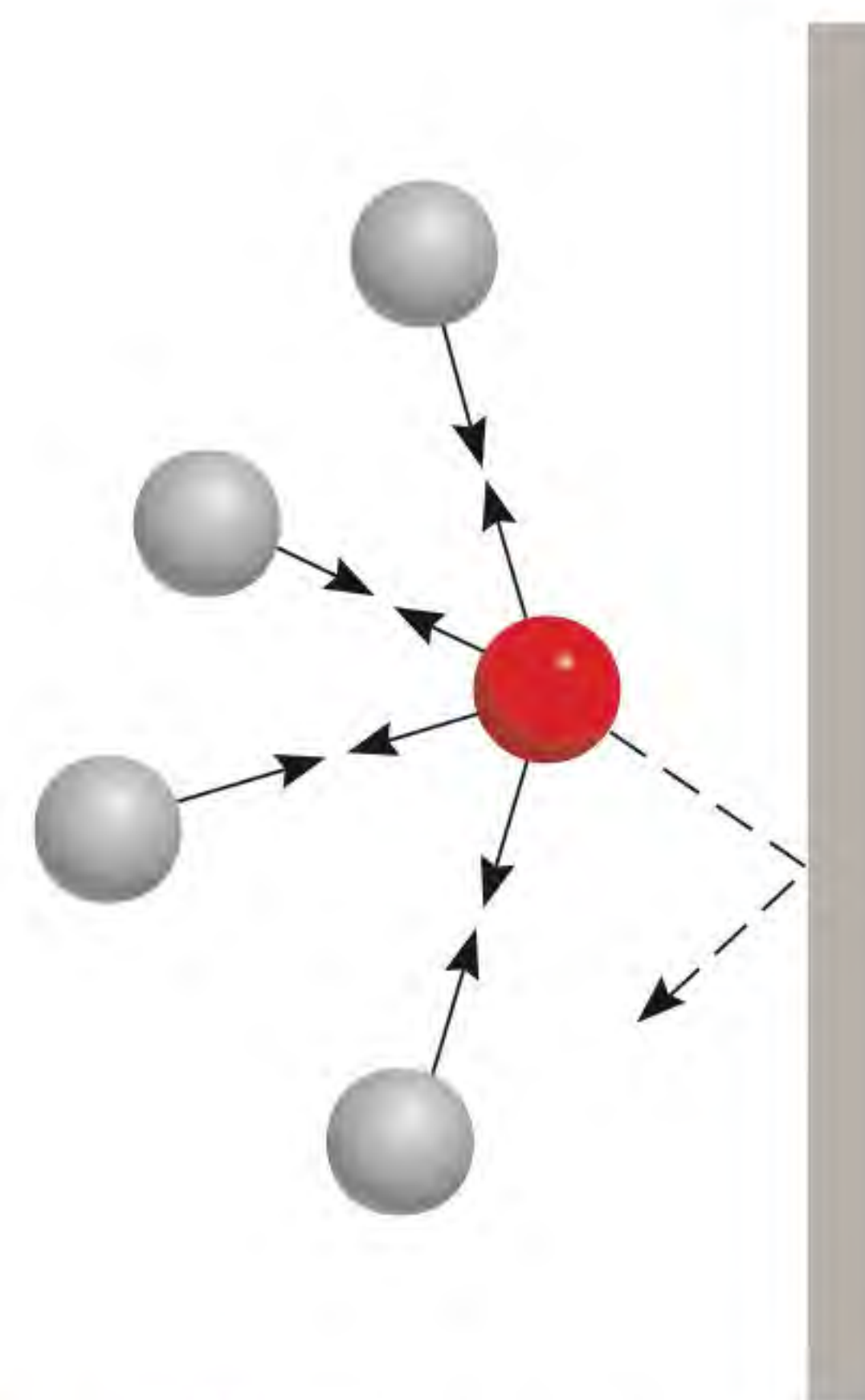



**Figura 5.23** Efeito das forças intermoleculares na pressão exercida por um gás. A velocidade de uma molécula que se move em direção à parede do recipiente (esfera cinza escuro) é reduzida pelas forças atrativas exercidas pelas moléculas vizinhas (esferas cinza claro). Assim, o choque desta molécula na parede não é tão forte como seria se não existissem forças intermoleculares. Em geral, o valor que se mede para a pressão de um gás é menor do que a pressão que o gás exerceria se ele tivesse o comportamento de gás ideal.

[12] Johannes Diderck van der Waals (1837-1923). Físico holandês. Van der Waals recebeu o prêmio Nobel da física em 1910 pelo seu trabalho sobre as propriedades dos gases e dos líquidos.

Tendo em conta as correções para a pressão e o volume, podemos reescrever a equação dos gases ideais como segue:

Lembre-se de que, na Equação (5.18), *P* é a pressão do gás medida experimentalmente e *V* é o volume do recipiente de gás.

$$\underbrace{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\text{pressão corrigida}}\underbrace{(V - nb)}_{\text{volume corrigido}} = nRT \tag{5.18}$$

A Equação (5.18), *que relaciona P, V, T e n para um gás real*, é conhecida como a ***equação de van der Waals***. As constantes de van der Waals $a$ e $b$ são escolhidas a fim de obter a melhor concordância possível entre a Equação (5.18) e o comportamento de um determinado gás.

A Tabela 5.4 mostra os valores de $a$ e $b$ para alguns gases. O valor de $a$ exprime a força com que as moléculas de um dado gás se atraem mutuamente. Vemos que os átomos de hélio têm a atração mais fraca porque o hélio tem o valor de $a$ mais baixo. Existe também uma correlação aproximada entre o tamanho molecular e $b$. De modo geral, quanto maior for a molécula (ou o átomo), maior é $b$, mas a relação entre $b$ e o tamanho molecular (ou atômico) não é simples.

O Exemplo 5.18 compara a pressão de um gás calculada usando a equação dos gases ideais e a equação de van der Waals.

**Tabela 5.4** Constantes de van der Waals de alguns gases comuns

| Gás | $a$ $\left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}\right)$ | $b$ $\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)$ |
|---|---|---|
| He | 0,034 | 0,0237 |
| Ne | 0,211 | 0,0171 |
| Ar | 1,34 | 0,0322 |
| Kr | 2,32 | 0,0398 |
| Xe | 4,19 | 0,0266 |
| $H_2$ | 0,244 | 0,0266 |
| $N_2$ | 1,39 | 0,0391 |
| $O_2$ | 1,36 | 0,0318 |
| $Cl_2$ | 6,49 | 0,0562 |
| $CO_2$ | 3,59 | 0,0427 |
| $CH_4$ | 2,25 | 0,0428 |
| $CCl_4$ | 20,4 | 0,138 |
| $NH_3$ | 4,17 | 0,0371 |
| $H_2O$ | 5,46 | 0,0305 |

## Exemplo 5.18

Sabendo que 3,50 mols de $NH_3$ ocupam 5,20 L a 47°C, calcule a pressão do gás (em atm) usando (a) a equação dos gases ideais e (b) a equação de van der Waals.

***Estratégia*** Para calcular a pressão de $NH_3$ usando a equação dos gases ideais, procedemos como no Exemplo 5.3. Que correções são feitas nos termos da pressão e do volume na equação de van der Waals?

***Resolução*** (a) Temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} V &= 5{,}20 \text{ L} \\ T &= (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K} \\ n &= 3{,}50 \text{ mol} \\ R &= 0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Substituindo na equação dos gases ideais, obtemos:

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(3{,}50 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})}{5{,}20 \text{ L}} \\ &= 17{,}7 \text{ atm} \end{aligned}$$

(b) Necessitamos da Equação (5.18). Em primeiro lugar, é conveniente calcular separadamente os termos de correção na Equação (5.18). Da Tabela 5.4, temos

$$\begin{aligned} a &= 4{,}17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2\text{/mol}^2 \\ b &= 0{,}0371 \text{ L/mol} \end{aligned}$$

de modo que os termos de correção para a pressão e o volume são

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4,17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)(3,50 \text{ mol})^2}{(5,20 \text{ L})^2} = 1,89 \text{ atm}$$

$$nb = (3,50 \text{ mol})(0,0371 \text{ L/mol}) = 0,130 \text{ L}$$

Finalmente, substituindo estes valores na equação de van der Waals, temos

$$(P + 1,89 \text{ atm})(5,20 \text{ L} - 0,130 \text{ L}) = (3,50 \text{ mol})(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})$$

$$P = 16,2 \text{ atm}$$

***Verificação*** Com base nos seus conhecimentos sobre o comportamento não ideal de um gás, é aceitável obter um valor de pressão a partir da equação de van der Waals que seja menor do que o obtido pela equação dos gases ideais? Por quê?

Problema semelhante: 5.93.

***Exercício*** Usando os dados da Tabela 5.4, calcule a pressão exercida por 4,37 mols de cloro molecular confinados em um volume de 2,45 L a 38°C. Compare a pressão com aquela obtida com a equação dos gases ideais.

### Revisão de conceitos

Que condições de pressão e temperatura são responsáveis pelo maior desvio do comportamento ideal de um gás?

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $P_1V_1 = P_2V_2$ | (5.2) | Lei de Boyle. Para calcular variações de pressão ou volume. |
| $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ | (5.4) | Lei de Charles. Para calcular variações de temperatura ou volume. |
| $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ | (5.6) | Lei de Charles. Para calcular variações de temperatura ou pressão. |
| $V = k_4 n$ | (5.7) | Lei de Avogadro. $P$ e $T$ constantes. |
| $PV = nRT$ | (5.8) | Equação dos gases ideais. |
| $\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$ | (5.9) | Para calcular variações de pressão, temperatura, volume ou quantidade de gás. |
| $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ | (5.10) | Para calcular variações de pressão, temperatura ou volume quando $n$ é constante. |
| $d = \frac{P\mathcal{M}}{RT}$ | (5.11) | Para calcular a densidade ou massa molar. |
| $X_i = \frac{n_i}{n_T}$ | (5.13) | Definição de fração molar. |
| $P_i = X_i P_T$ | (5.14) | Lei de Dalton das pressões parciais. Para calcular pressões parciais. |
| $\overline{KE} = \frac{1}{2}m\overline{u^2} = CT$ | (5.15) | Relação da energia cinética média de um gás com a sua temperatura absoluta. |

| | | |
|---|---|---|
| $u_{vqm} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}$ | (5.16) | Para calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás. |
| $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}}$ | (5.17) | Lei de difusão e de efusão de Graham. |
| $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ | (5.18) | Equação de van der Waals. Para calcular a pressão de um gás não ideal. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. A 25°C e 1 atm, há diversos elementos e compostos moleculares no estado gasoso. Nas condições atmosféricas, os compostos iônicos existem na forma de sólidos, em vez de gases.
2. Os gases exercem pressão porque as suas moléculas se movem livremente e colidem com qualquer superfície com a qual entrem em contato. As unidades de pressão de um gás podem ser milímetros de mercúrio (mmHg), torr, pascal e atmosfera. Uma atmosfera é igual a 760 mmHg, ou 760 torr.
3. As relações pressão-volume para os gases ideais seguem a lei de Boyle: o volume é inversamente proporcional à pressão (a $T$ e $n$ constantes).
4. As relações temperatura-volume para os gases ideais são descritas pela lei de Charles e Gay-Lussac: o volume é diretamente proporcional à temperatura (a $P$ e $n$ constantes).
5. O zero absoluto (−273,15°C) é a mais baixa temperatura que teoricamente se pode atingir. A escala Kelvin de temperaturas toma 0 K como o zero absoluto. Em todos os cálculos que envolvem as leis dos gases, a temperatura deve ser expressa em kelvin.
6. As relações quantidade-volume para os gases ideais são descritas pela lei de Avogadro: volumes iguais de gases contêm números iguais de moléculas (a $T$ e $P$ constantes).
7. A equação dos gases ideais, $PV = nRT$, engloba as leis de Boyle, Charles e Avogadro. Esta equação descreve o comportamento de um gás ideal.
8. Segundo a lei das pressões parciais de Dalton, em uma mistura de gases, cada gás exerce a mesma pressão que exerceria se estivesse sozinho e ocupasse o mesmo volume.
9. A teoria cinética, um método matemático para descrever o comportamento das moléculas de um gás, baseia-se nas seguintes hipóteses: as moléculas dos gases estão separadas por distâncias muito maiores do que as suas próprias dimensões, possuem massa mas um volume desprezível, estão em movimento constante e colidem frequentemente umas com as outras. As moléculas não se atraem nem se repelem.
10. Uma curva de distribuição de Maxwell mostra quantas moléculas de um gás se movem a várias velocidades a uma dada temperatura. À medida que a temperatura aumenta, maior é o número de moléculas que se movem com as velocidades mais elevadas.
11. Por difusão, dois gases misturam-se gradualmente. Por efusão, as moléculas gasosas sob pressão deslocam-se através de pequenas aberturas. Ambos os processos são governados pela mesma lei matemática – a lei de difusão e de efusão de Graham.
12. A equação de van der Waals é uma modificação da equação dos gases ideais que leva em conta o comportamento não ideal dos gases reais. Ela introduz correções para o fato de as moléculas reais do gás exercerem forças umas nas outras e terem volume. As constantes de van der Waals são determinadas experimentalmente para cada gás.

## Palavras-chave

# Questões e problemas

## Substâncias que existem como gases

### *Questões de revisão*

**5.1** Indique o nome de cinco elementos e de cinco compostos que sejam gasosos à temperatura ambiente.

**5.2** Indique quais são as características físicas dos gases.

## Pressão de um gás

### *Questões de revisão*

**5.3** Defina pressão e indique suas unidades de medida comuns.

**5.4** Quando você está em um avião voando a altitudes elevadas, os seus ouvidos por vezes doem. Esse desconforto pode ser aliviado temporariamente bocejando ou engolindo um pouco de água. Explique.

**5.5** Por que o mercúrio é uma substância mais adequada para ser usada em um barômetro do que a água?

**5.6** Explique por que a altura do mercúrio em um barômetro é independente da área transversal do tubo. O barômetro funcionaria se o tubo tivesse um ângulo de inclinação de 15° (ver Figura 5.3)?

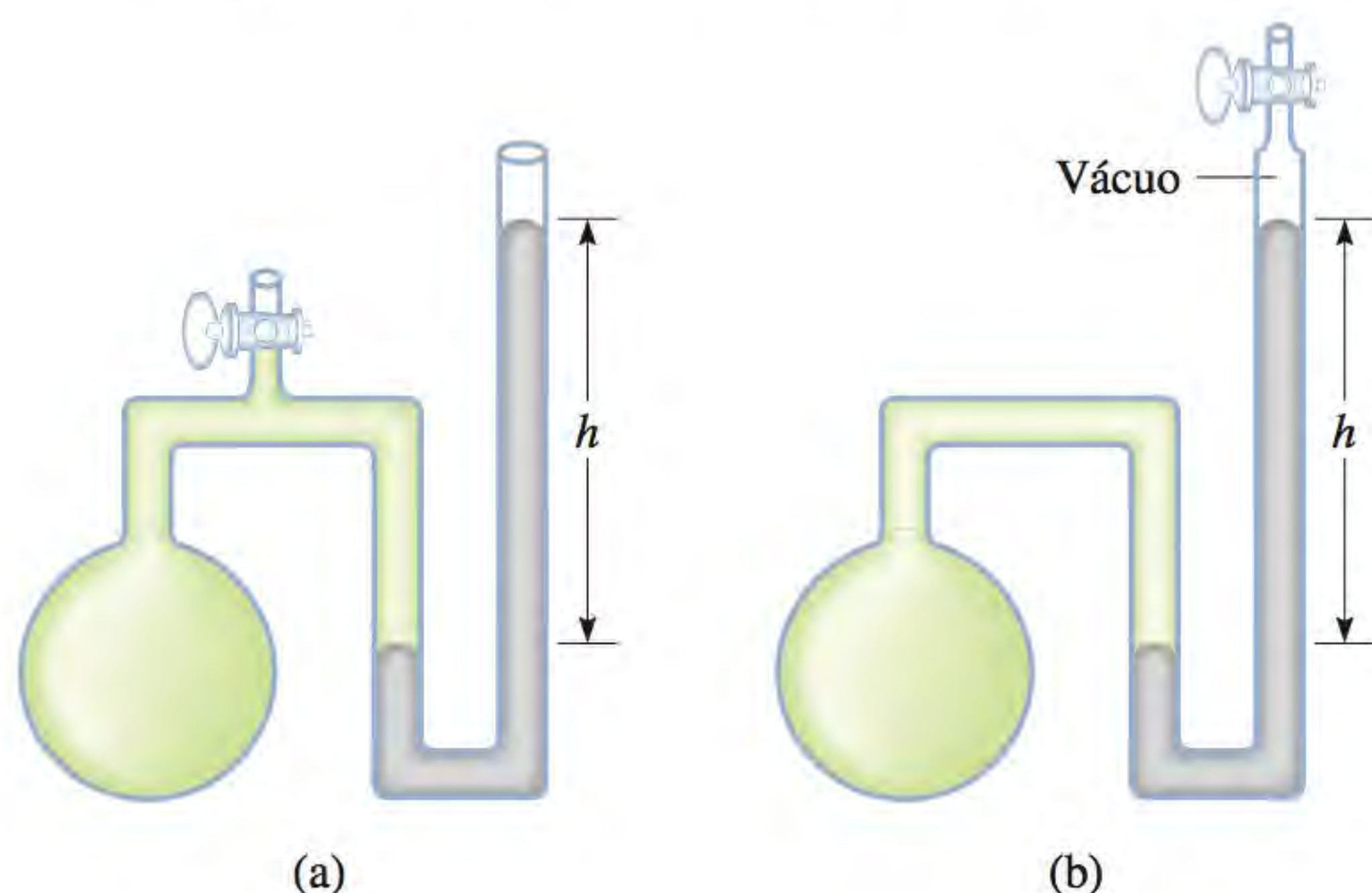
**5.7** Explique como uma medida de comprimento (mmHg) pode ser usada como uma unidade de pressão.

**5.8** Descreva o que acontecerá à coluna de mercúrio dos seguintes manômetros quando a torneira for aberta.

Vácuo

*h*

*h*

(a) (b)

**5.9** Qual é a diferença entre um gás e um vapor? A 25°C, qual das seguintes substâncias na fase gasosa seria chamada de gás e qual seria chamada de vapor: nitrogênio molecular ($N_2$), mercúrio?

**5.10** Se a distância máxima a que é possível elevar a água em um poço usando uma bomba de sucção é 10,3 m, como água e petróleo são obtidos a partir de centenas de metros abaixo da superfície da terra?

**5.11** Por que diz-se que, quando a leitura de um barômetro decai em um dado local do mundo, ela deve elevar-se em algum outro lugar?

**5.12** Por que os astronautas têm de usar roupas protetoras quando estão na superfície da lua?

### *Problemas*

**5.13** Converta 562 mmHg em atm.

**5.14** A pressão atmosférica no cume do Monte McKinley é 606 mmHg em um determinado dia. Qual é o valor dessa pressão em atm e em kPa?

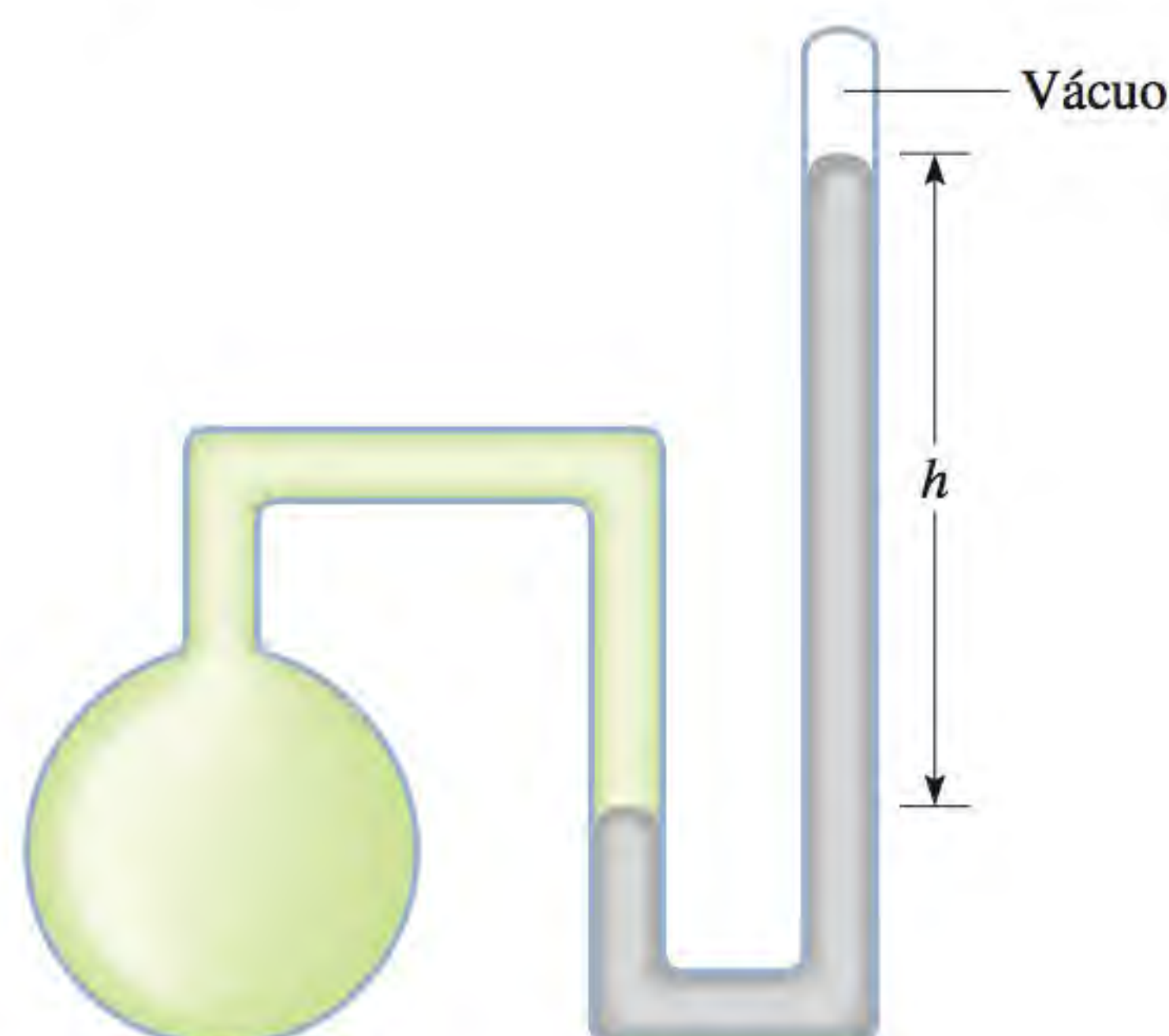
## Leis dos gases

### *Questões de revisão*

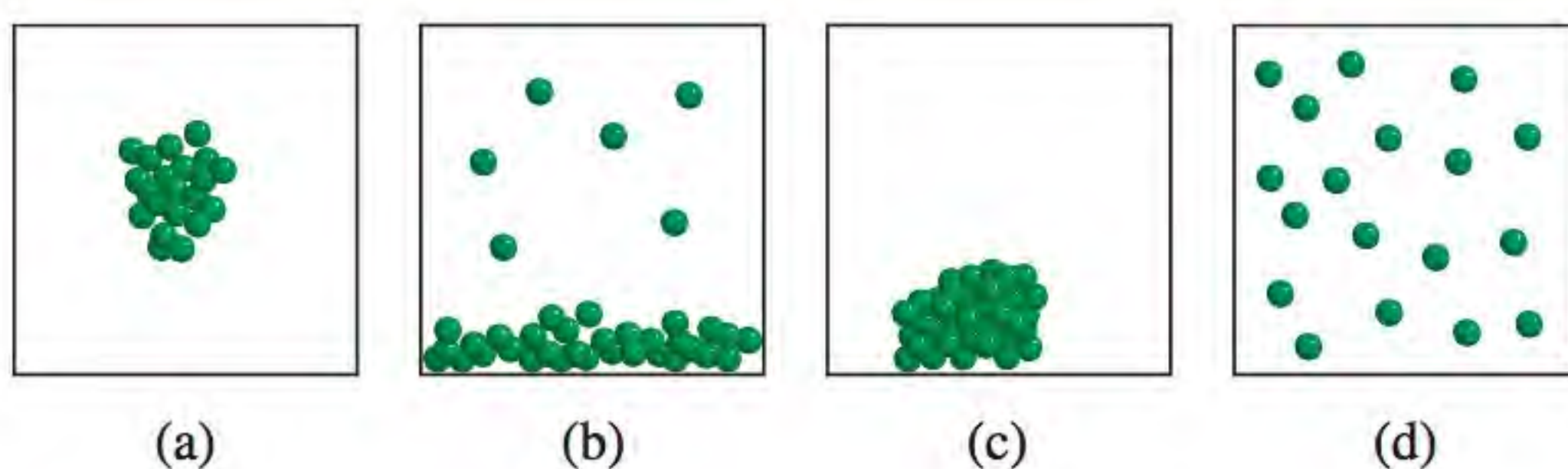
**5.15** Formule em palavras e na forma de equação as seguintes leis dos gases: lei de Boyle, lei de Charles, lei de Avogadro. Diga, em cada caso, quais são as condições de aplicação e indique as unidades de todas as grandezas que figurem nas equações.

**5.16** Uma certa quantidade de gás está contida em um manômetro de mercúrio fechado como o mostrado a seguir. Supondo que não se alteram quaisquer outros parâmetros, *h* aumentaria, diminuiria ou permaneceria na mesma se (a) a quantidade de gás fosse aumentada; (b) a massa molar do gás duplicasse; (c) a temperatura do gás aumentasse; (d) a pressão atmosférica da sala aumentasse; (e) o mercúrio no tubo fosse substituído por um fluido menos denso; (f) fosse introduzido algum gás na zona de vácuo do tubo da direita; (g) se perfurasse um orifício no topo do tubo da direita?

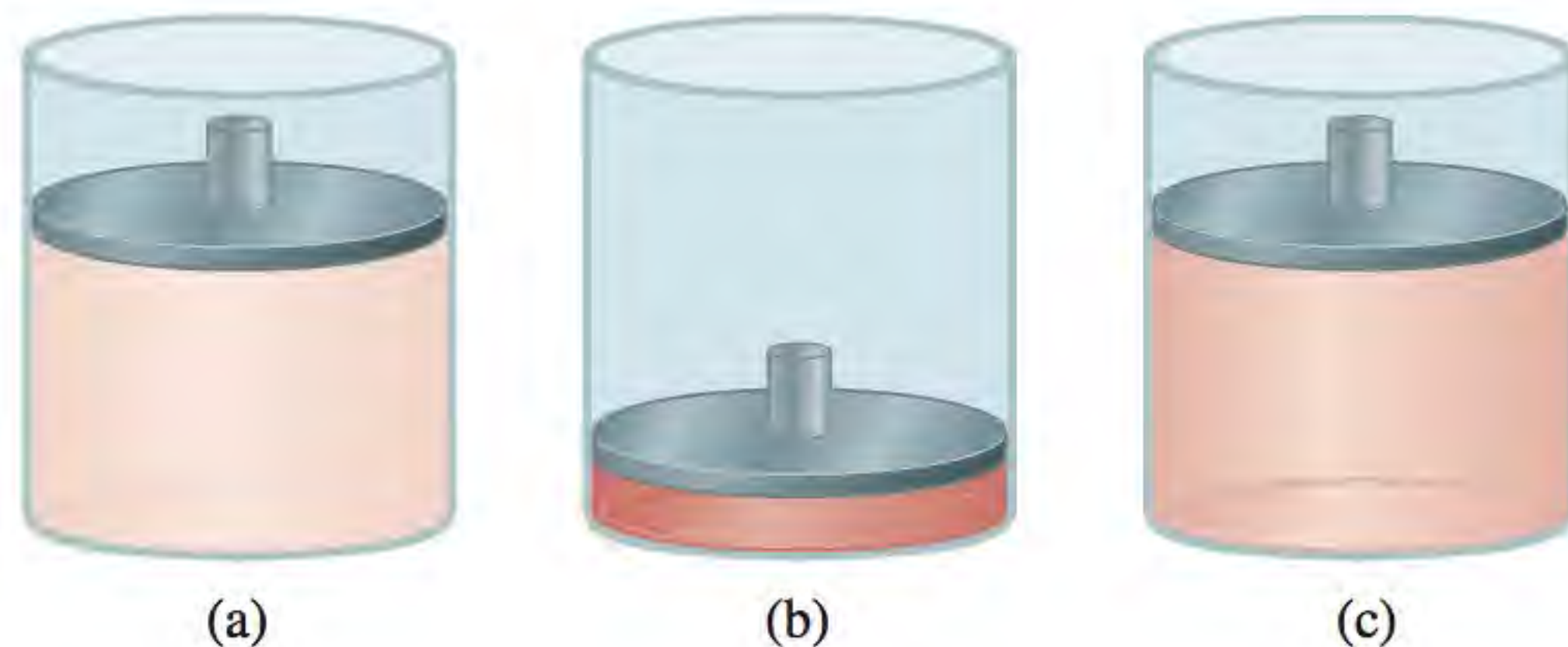
Vácuo

*h*

### *Problemas*

**5.17** Uma amostra gasosa de uma substância é resfriada à pressão constante. Qual dos seguintes diagramas representa melhor a situação se a temperatura final for (a) superior ao ponto de ebulição da substância e (b) inferior ao ponto ebulição, mas superior ao ponto de congelamento da substância?

(a) (b) (c) (d)

**5.18** Considere a seguinte amostra gasosa em um cilindro munido de um êmbolo. Inicialmente há *n* mols de gás à temperatura *T*, pressão *P* e volume *V*.

Escolha o cilindro que representa corretamente o gás após cada uma das seguintes alterações. (1) A pressão no pistão é triplicada mantendo-se constantes *n* e *T*. (2) A temperatura duplica a *n* e *P* constantes. (3) São adicionados *n* mols de outro gás a *T* e *P* constantes. (4) *T* é reduzida à metade e a pressão no pistão é reduzida a um quarto de seu valor original.

(a) (b) (c)

**5.19** Deixa-se expandir um gás que ocupa um volume de 725 mL à pressão de 0,970 atm, à temperatura constante, até que a sua pressão se torne igual a 0,541 atm. Qual é o volume final?

**5.20** A 46°C uma amostra de amônia gasosa exerce uma pressão de 5,3 atm. Qual é a pressão quando o volume do gás for reduzido a um décimo (0,10) do valor original à mesma temperatura?

**5.21** O volume de um gás medido a 1,00 atm é 5,80 L. Qual é a pressão do gás em mmHg se o volume aumentar para 9,65 L? (A temperatura permanece constante.)

**5.22** Uma amostra de ar ocupa 3,8 L quando a pressão é de 1,2 atm. (a) Que volume ocupará a 6,6 atm? (b) Que pressão será necessária para comprimi-la até 0,075 L? (A temperatura mantém-se constante.)

**5.23** Aquecem-se 36,4 L de metano gasoso de 25°C para 88°C, à pressão constante. Qual é o volume final do gás?

**5.24** Uma amostra de hidrogênio inicialmente a 88°C e ocupando 9,6 L é resfriada, à pressão constante, até que o seu volume final seja 3,4 L. Qual é a temperatura final?

**5.25** A combustão da amônia em oxigênio origina óxido nítrico (NO) e vapor de água. Quantos volumes de NO se obtêm a partir de um volume de amônia à mesma pressão e temperatura?

**5.26** O cloro e o flúor moleculares combinam-se para formar um produto gasoso. Nas mesmas condições de pressão e temperatura, verifica-se que um volume de $Cl_2$ reage com três volumes de $F_2$ para dar dois volumes do produto. Qual é a fórmula do produto?

## Equação dos gases ideais

### *Questões de revisão*

**5.27** Apresente as características de um gás ideal. Escreva a equação dos gases ideais e a explique com suas palavras. Indique as unidades de todas as grandezas que figurem na equação.

**5.28** Utilize a Equação (5.9) para derivar todas as leis dos gases.

**5.29** O que é pressão e temperatura padrão (CPTP)? Qual é o significado de CPTP em relação ao volume de um mol de gás ideal?

**5.30** Por que a densidade de um gás é muito mais baixa do que a de um líquido ou de um sólido nas condições atmosféricas? Em que unidades se exprimem normalmente as densidades dos gases?

### *Problemas*

**5.31** Uma amostra de nitrogênio contida em um recipiente de capacidade igual a 2,3 L e à temperatura de 32°C exerce uma pressão de 4,7 atm. Calcule o número de mols do gás.

**5.32** Uma amostra de 6,9 mols de monóxido de carbono está em um recipiente de volume igua1 a 30,4 L. Qual é a pressão do gás (em atm) se a temperatura for 62°C?

**5.33** Que volume ocupará 5,6 mols de hexafluoreto de enxofre ($SF_6$) se a temperatura e a pressão do gás forem 128°C e 9,4 atm?

**5.34** Uma certa quantidade de gás a 25°C e à pressão de 0,800 atm está contida em um balão de vidro. Suponha que o balão pode suportar uma pressão de 2,00 atm. Qual é a temperatura máxima para aquecer o gás sem explodir o balão?

**5.35** Deixa-se subir um balão cheio de gás com um volume de 2,50 L a 1,2 atm e 25°C até a estratosfera (cerca de 30 km acima da superfície da Terra), onde a temperatura e a pressão são −23°C e $3{,}00 \times 10^{-3}$ atm, respectivamente. Calcule o volume final do balão.

**5.36** Aumenta-se a temperatura de uma amostra com 2,5 L de um gás, inicialmente a CPTP, até 250°C, mantendo-se o volume constante. Calcule a pressão final do gás em atm.

**5.37** Diminui-se a pressão de 6,0 L de um gás ideal em um recipiente flexível até um terço do seu valor original, e a sua temperatura absoluta diminui para metade. Qual é o volume final do gás?

**5.38** Um gás liberado durante a fermentação da glicose (fabricação de vinho) ocupa um volume de 0,78 L quando medido a 20,1°C e 1,00 atm. Qual foi o volume do gás à temperatura de fermentação de 36,5°C e à pressão de 1,00 atm?

**5.39** Um gás ideal, inicialmente a 0,85 atm e 66°C, foi expandido até que seu volume, pressão e temperatura fossem 94 mL, 0,60 atm e 45°C, respectivamente. Qual era o seu volume inicial?

**5.40** Calcule o volume (em litros) de 88,4 g de $CO_2$ nas condições CPTP.

**5.41** Um gás a 772 mmHg e 35,0°C ocupa um volume de 6,85 L. Calcule seu volume nas condições CPTP.

**5.42** O dióxido de carbono sólido é conhecido como gelo seco. Coloca-se uma amostra de 0,050 g de gelo seco em um balão de 4,6 L, no vácuo, a 30°C. Calcule a pressão no interior do balão depois que todo o gelo seco tiver sido convertido em $CO_2$ gasoso.

**5.43** Nas condições CPTP, 0,280 L de um gás pesa 0,400 g. Calcule a massa molar do gás.

**5.44** Uma quantidade de gás pesa 7,10 g e ocupa um volume de 5,40 L, a 741 torr e 44°C. Qual é a sua massa molar?

**5.45** As moléculas de ozônio na estratosfera absorvem a maior parte da radiação solar perigosa. Os valores típicos da temperatura e pressão do ozônio na estratosfera são 250 K e $1,0 \times 10^{-3}$ atm, respectivamente. Quantas moléculas de ozônio há em um litro de ar nestas condições?

**5.46** Supondo que o ar contém 78% de $N_2$, 21 % de $O_2$ e 1% de Ar (% em volume), quantas moléculas de cada tipo de gás há em 1,0 L de ar nas condições CPTP?

**5.47** Um recipiente de 2,10 L contém 4,65 g de gás a 1,00 atm e 27,0°C. (a) Calcule a densidade do gás em g/L. (b) Qual é a massa molar do gás?

**5.48** Calcule a densidade do brometo do hidrogênio (HBr) gasoso, em gramas por litro, a 733 mmHg e 46°C.

**5.49** Um determinado produto anestésico contém 64,9% de C, 13,5% de H e 21,6% de O (porcentagens em massa). A 120°C e 750 mmHg, 1,00 L do composto gasoso pesa 2,30 g. Qual é a sua fórmula molecular?

**5.50** A fórmula empírica de um composto é $SF_4$. A 20°C, 0,100 g do composto gasoso ocupa um volume de 22,1 mL e exerce uma pressão de 1,02 atm. Qual é a fórmula molecular do gás?

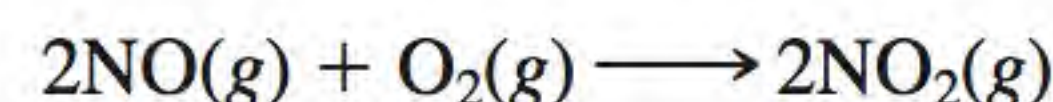
**5.51** Que pressão será necessária para que o nêonio a 30°C tenha a mesma densidade que o nitrogênio a 20°C e 1,0 atm?

**5.52** A densidade de uma mistura de flúor e de cloro gasosos é 1,77 g/L a 14°C e 0,893 atm. Calcule a porcentagem em massa dos gases.

## Estequiometria com gases

### *Problemas*

**5.53** Considere a formação do dióxido de nitrogênio a partir do monóxido de nitrogênio e do oxigênio:

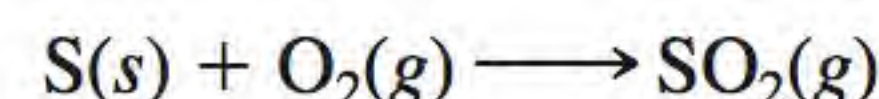
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Se 9,0 L de NO reagirem com excesso de $O_2$ a CPTP, qual é o volume (em litros) do $NO_2$ produzido?

**5.54** O metano, componente principal do gás natural, é usado para aquecimento e para cozinhar. A equação química que traduz o processo de combustão é

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Se 15,0 mols de $CH_4$ reagirem, qual é o volume (em litros) de $CO_2$ produzido a 23,0°C e 0,985 atm?

**5.55** Na combustão do carvão, o enxofre nele existente é convertido em dióxido de enxofre ($SO_2$), o responsável pelo fenômeno da chuva ácida.

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Se 2,54 kg de S reagirem com oxigênio, calcule o volume (em mL) de $SO_2$ gasoso formado a 30,5°C e 1,12 atm.

**5.56** Na fermentação alcoólica, o fermento converte a glicose em etanol e dióxido de carbono:

$$C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$$

Se 5,97 g de glicose reagirem, formando 1,44 L de $CO_2$ gasoso a 293 K e 0,984 atm, qual é o rendimento (em porcentagem) da reação?

**5.57** Um composto de P e F foi analisado do seguinte modo: transformou-se todo o composto em um gás a 97,3 mmHg e 77°C, aquecendo 0,2324 g do composto em um reservatório com 378 $cm^3$. A seguir misturou-se o gás com uma solução de cloreto de cálcio que transformou todo o F dando origem a 0,2631 g de $CaF_2$. Determine a fórmula molecular do composto.

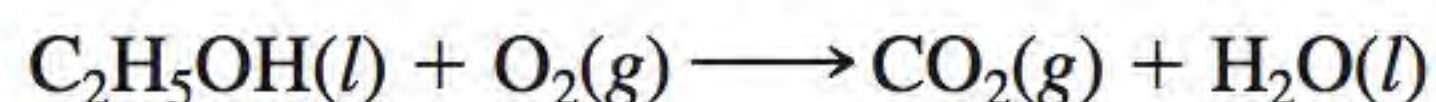
**5.58** Uma quantidade de 0,225 g de um metal M (massa molar = 27,0 g/mol) liberou 0,303 L de hidrogênio molecular (medidos a 17°C e 741 mmHg) ao reagir com ácido clorídrico em excesso. Deduza, a partir destes dados, a equação correspondente e escreva as fórmulas para o óxido e o sulfato de M.

**5.59** Qual é a massa de $NH_4Cl$ sólido que se forma quando se misturam 73,0 g de $NH_3$ com uma massa igual de HCl? Qual é o volume do gás remanescente a 14,0°C e 752 mmHg? De que gás se trata?

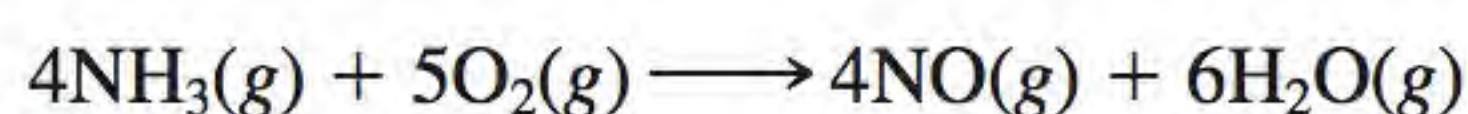
**5.60** Ao dissolver 3,00 g de uma amostra impura de carbonato de cálcio em ácido clorídrico, produziu-se 0,656 L de dióxido de carbono (medidos a 20,0°C e 792 mmHg). Calcule a porcentagem em massa de carbonato de cálcio na amostra. Indique todos os pressupostos.

**5.61** Calcule a massa, em gramas, do cloreto de hidrogênio produzido quando 5,6 L de hidrogênio molecular, medidos a CPTP, reagem com um excesso de cloro molecular gasoso.

**5.62** A combustão do etanol ($C_2H_5OH$) no ar traduz-se por:

$$C_2H_5OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Faça o balanceamento da equação e determine o volume de ar, em litros, a 35,0°C e 790 mmHg necessário para a combustão de 227 g de etanol. Admita que o ar tem 21,0% de $O_2$ em volume.

**5.63** (a) Que volume (em litros) de amônia e de oxigênio devem reagir para formar 12,8 L de óxido nítrico de acordo com a equação à mesma temperatura e pressão?

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(b) Que volumes (em litros) de propano e de vapor de água devem reagir para formar 8,96 L de hidrogênio de acordo com a equação à mesma temperatura e pressão?

$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow 3CO(g) + 7H_2(g)$$

**5.64** Uma amostra de 4,00 g de FeS contendo impurezas reage com HCl para dar 896 mL de $H_2S$ a 14°C e 782 mmHg. Calcule a pureza da porcentagem em massa da amostra.

## Lei de Dalton das pressões parciais

### *Questões de revisão*

**5.65** Defina a lei de Dalton das pressões parciais e explique o que se entende por fração molar. A fração molar tem unidades?

**5.66** Uma amostra de ar contém apenas nitrogênio e oxigênio cujas pressões parciais são 0,80 atm e 0,20 atm, respectivamente. Calcule a pressão total e as frações molares dos gases.

### *Problemas*

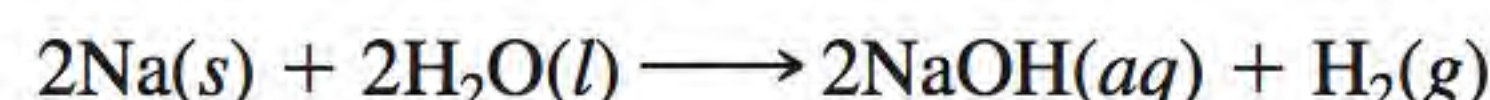
**5.67** Uma mistura de gases contém 0,31 mol de $CH_4$, 0,25 mol de $C_2H_6$ e 0,29 mol de $C_3H_8$. A pressão total é 1,50 atm. Calcule as pressões parciais dos gases.

**5.68** Um balão de 2,5 L, a 15°C, contém uma mistura de $N_2$, He e Ne com as pressões parciais de 0,32 atm, 0,15 atm e 0,42 atm, respectivamente. (a) Calcule a pressão total da mistura. (b) Calcule o volume, em litros, ocupado pelo He e Ne, nas condições CPTP, se o $N_2$ for removido seletivamente.

**5.69** O ar seco próximo ao nível do mar tem a seguinte composição em volume: 78,08% $N_2$; 20,94% $O_2$; 0,93% Ar; 0,05% $CO_2$. A pressão atmosférica é 1,00 atm. Calcule (a) a pressão parcial de cada gás em atm e (b) a concentração de cada gás em mol/L, a 0°C. (*Sugestão:* uma vez que o volume é proporcional ao número de mols presentes, as frações molares dos gases podem ser expressas como as razões dos volumes à mesma temperatura e pressão.)

**5.70** Uma mistura de hélio e nêonio é coletada sobre a água a 28,0°C e 745 mmHg. Se a pressão parcial do hélio for 368 mmHg, qual é a pressão parcial do nêonio? (Pressão do vapor de água a 28°C = 28,3 mmHg.)

**5.71** Um fragmento de sódio metálico reage completamente com água, de acordo com a seguinte reação:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

O hidrogênio produzido é coletado sobre a água a 25,0°C. O volume do gás é 246 mL, a 1,00 atm. Calcule a massa (em gramas) de sódio usada na reação. (Pressão do vapor de água a 25°C = 0,0313 atm.)

**5.72** Uma amostra de zinco metálico reage completamente com um excesso de ácido clorídrico:

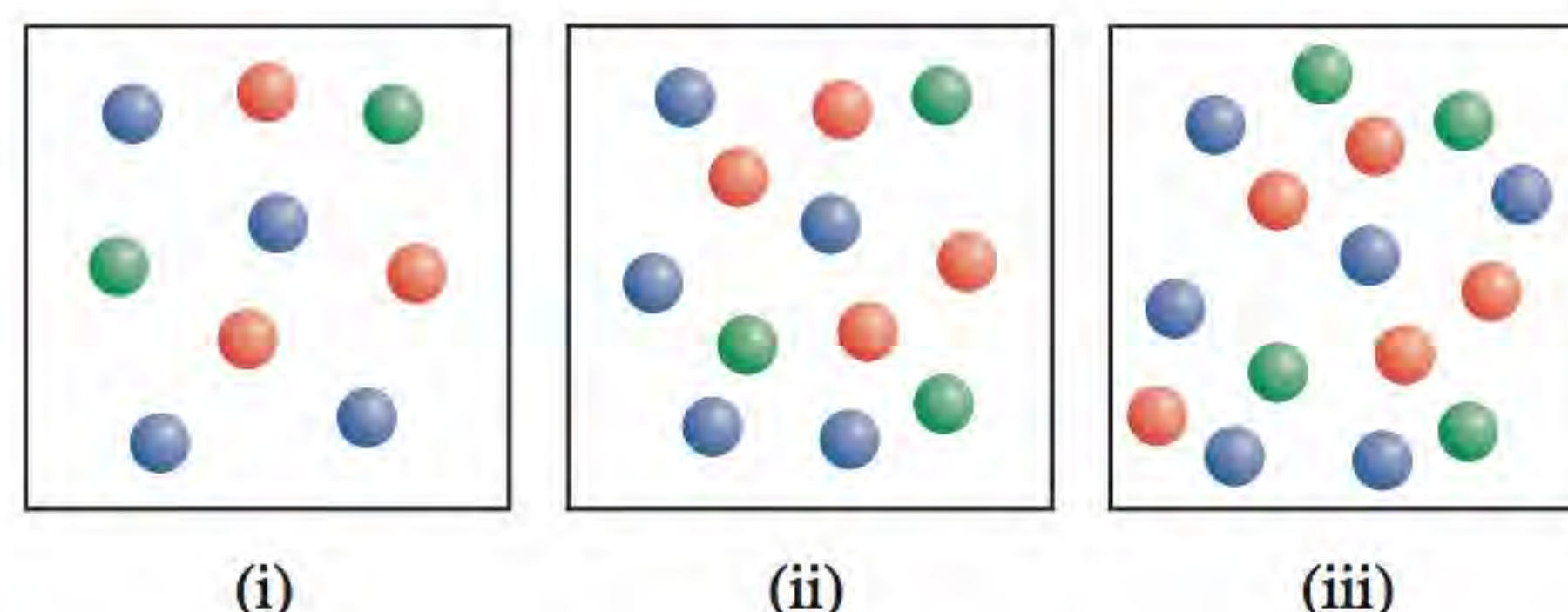
$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

O hidrogênio produzido é coletado sobre a água a 25,0°C usando um dispositivo semelhante àquele mostrado na Figura 5.15. O volume do gás é 7,80 L e a pressão é 0,980 atm. Calcule a quantidade de zinco metálico, em gramas, consumida na reação. (Pressão do vapor de água a 25°C = 23,8 mmHg.)

**5.73** O hélio é misturado com o oxigênio gasoso para mergulhadores de águas profundas. Calcule a porcentagem em volume de oxigênio gasoso na mistura se o mergulhador tem de submergir a uma profundidade onde a pressão total é de 4,2 atm. A pressão parcial do oxigênio é mantida a 0,20 atm a esta profundidade.

**5.74** Uma amostra de gás amônia ($NH_3$) decompõe-se completamente em nitrogênio e hidrogênio sobre lã de aço aquecida. Se a pressão total for 866 mmHg, calcule as pressões parciais de $N_2$ e $H_2$.

**5.75** Considere os três recipientes de gás mostrados a seguir. Todos têm o mesmo volume e estão à mesma temperatura. (a) Qual dos recipientes tem a menor fração molar do gás A (esferas azuis)? (b) Que recipiente tem a maior pressão parcial do gás B (esferas verdes)?

(i) (ii) (iii)

**5.76** O volume do recipiente da direita é o dobro do da esquerda. Os recipientes contêm átomos de hélio (vermelhos) e moléculas de hidrogênio (verdes) à mesma tem-

peratura. (a) Qual é o recipiente com a maior pressão total? (b) Qual é o recipiente que tem a pressão parcial mais baixa de hélio?

## Teoria cinética molecular dos gases

### *Questões de revisão*

**5.77** Quais são as hipóteses em que se baseia a teoria cinética dos gases? Como você usaria a teoria cinética dos gases para explicar as seguintes leis dos gases: lei de Boyle, lei de Charles, lei de Avogadro e lei das pressões parciais de Dalton?

**5.78** O que a curva de distribuição de velocidades de Maxwell nos diz? É possível aplicar a teoria de Maxwell a uma amostra de 200 moléculas? Explique.

**5.79** Qual das seguintes afirmações está correta? (a) O calor é produzido pela colisão das moléculas de gás umas contra as outras. (b) Quando um gás é aquecido, as moléculas colidem mais frequentemente umas com as outras.

**5,80** Qual é a diferença entre a difusão e a efusão de um gás? Cite a lei de Graham e defina os termos da Equação (5.17).

### *Problemas*

**5.81** Compare as velocidades quadráticas médias de $O_2$ e de $UF_6$ a 65°C.

**5.82** A temperatura na estratosfera é −23°C. Calcule as velocidades quadráticas médias das moléculas de $N_2$, $O_2$ e $O_3$ nesta região.

**5.83** A distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas designa-se por *caminho livre médio*. Para uma dada quantidade de gás, de que modo o caminho livre médio de um gás depende (a) da densidade, (b) da temperatura a volume constante, (c) da pressão a temperatura constante, (d) do volume a temperatura constante e (e) do tamanho dos átomos?

**5.84** A uma determinada temperatura, as velocidades de seis moléculas em um gás são 2,0 m/s, 2,2 m/s, 2,6 m/s, 2,7 m/s, 3,3 m/s e 3,5 m/s. Calcule a raiz quadrada da velocidade quadrática média e a velocidade média das moléculas. Estes dois valores médios são próximos um do outro, mas a raiz quadrada do valor quadrático médio é sempre o maior dos dois. Por quê?

**5.85** Com base no seu conhecimento da teoria cinética dos gases, derive a lei de Graham [Equação (5.17)].

**5.86** O isótopo $^{235}U$ sofre fissão quando é bombardeado com nêutrons. No entanto, a sua abundância natural é de apenas 0,72%. Para o separar do isótopo $^{238}U$, mais abundante, o urânio é primeiro convertido em $UF_6$, que é facilmente vaporizado acima da temperatura ambiente. A mistura do $^{235}UF_6$ e do $^{238}UF_6$ gasosos é então submetida a vários estágios de efusão. Calcule o fator de separação, isto é, o enriquecimento de $^{235}U$ em relação a $^{238}U$ após uma fase da efusão.

**5.87** Um gás liberado pela fermentação de glicose efunde-se através de uma membrana porosa em 15,0 min. Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, um volume igual de $N_2$ leva 12,0 min para se efundir através da mesma membrana. Calcule a massa molar do gás e identifique-o.

**5.88** O níquel forma um composto gasoso com a fórmula $Ni(CO)_x$. Qual é o valor de $x$ dado que, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, o metano ($CH_4$) efunde-se 3,3 vezes mais rapidamente do que o composto?

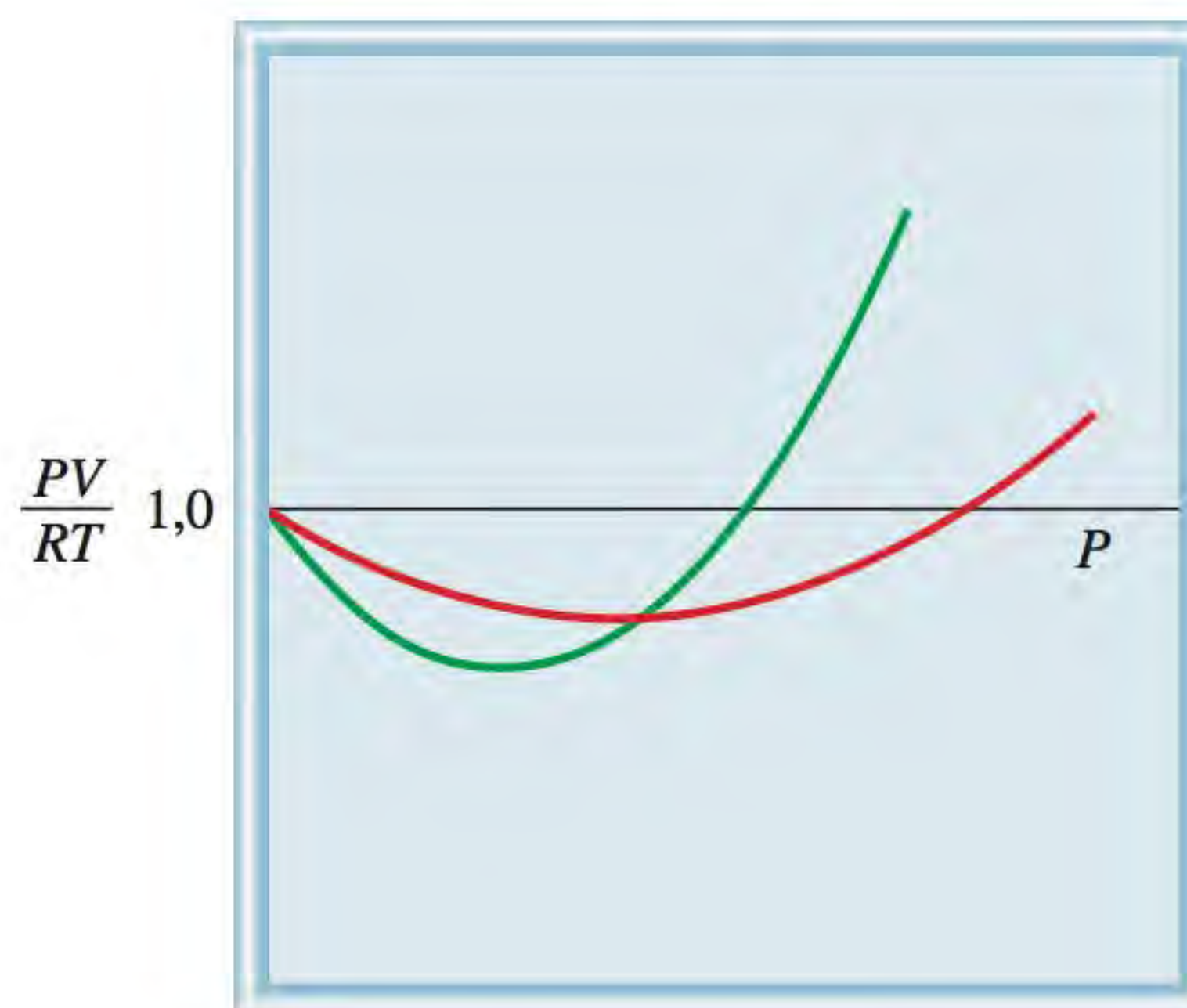
## Desvios do comportamento ideal

### *Questões de revisão*

**5.89** Apresente duas provas de que os gases não se comportam como ideais em todas as condições.

**5.90** Em que condições se espera que um gás tenha um comportamento mais próximo de um gás ideal: (a) temperatura elevada e baixa pressão; (b) temperatura elevada e alta pressão; (c) temperatura baixa e alta pressão; (d) temperatura baixa e baixa pressão.

**5.91** A figura seguinte mostra $PV/RT$ em função de $P$ para um mol de um gás não ideal a duas temperaturas. Que curva está à temperatura mais elevada?

$\frac{PV}{RT}$ 1,0 $P$

**5.92** (a) Introduz-se um gás real em um balão de volume $V$. O volume corrigido do gás é maior ou menor que $V$? (b) A amônia tem um valor de $a$ maior que o do nêonio (consulte a Tabela 5.4). O que você pode concluir sobre a intensidade relativa das forças atrativas entre as moléculas de amônia e entre os átomos de nêonio?

### *Problemas*

**5.93** Usando os dados da Tabela 5.4, calcule a pressão exercida por 2,5 mols de $CO_2$ contidos em um volume de 5,00 L a 450 K. Compare esta pressão com a calculada usando a equação dos gases ideais.

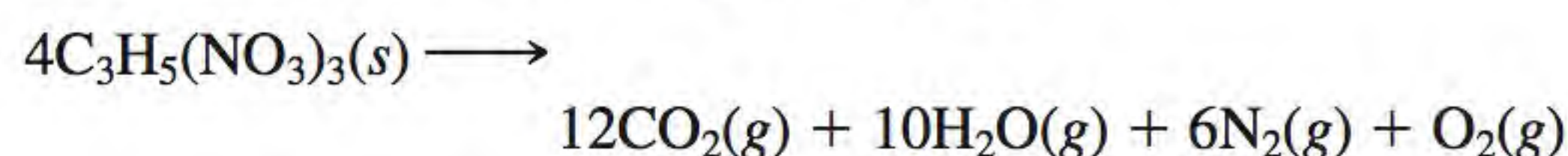
**5.94** Uma amostra de 10,0 mols de um gás em um recipiente de 1,50 L exerce uma pressão de 130 atm a 27°C. Trata-se de um gás ideal?

## Problemas adicionais

**5.95** Discuta os seguintes fenômenos em termos das leis dos gases: (a) a pressão em um pneu de automóvel aumenta em um dia quente, (b) o estouro de um saco de papel, (c) a expansão de um balão meteorológico à medida que ele sobe no ar, (d) o som forte que se ouve quando uma lâmpada estoura.

**5.96** Qual dos seguintes gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, apresentaria um comportamento mais próximo do comportamento do gás ideal: Ne, $N_2$ ou $CH_4$? Justifique.

**5.97** A nitroglicerina, um composto explosivo, decompõe-se de acordo com a seguinte equação

$$4C_3H_5(NO_3)_3(s) \longrightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

Calcule o volume total dos gases produzidos na decomposição de $2,6 \times 10^2$ g de nitroglicerina quando coletados a 1,2 atm e 25°C. Quais são as pressões parciais dos gases nestas condições?

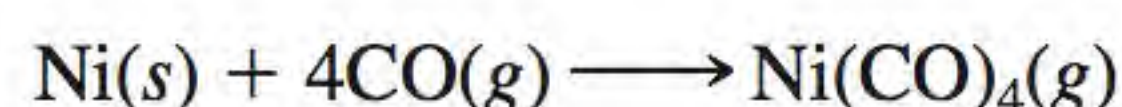
**5.98** A fórmula empírica de um composto é CH. A 200°C, 0,145 g do composto ocupa 97,2 mL à pressão de 0,74 atm. Qual é a fórmula molecular do composto?

**5.99** Quando submetido a aquecimento, o nitrito de amônio ($NH_4NO_2$) decompõe-se para dar nitrogênio. Este comportamento químico é utilizado no enchimento de bolas de tênis. (a) Escreva a equação equilibrada para a reação. (b) Calcule a quantidade (em gramas) de $NH_4NO_2$ necessária para encher uma bola de tênis até atingir o volume de 86,2 mL a 1,20 atm e 22°C.

**5.100** A porcentagem em massa de bicarbonato ($HCO_3^-$) no Alka-Seltzer é 32,5%. Calcule o volume (em mL) de $CO_2$ produzido a 37°C e 1,00 atm quando uma pessoa ingere um comprimido de 3,29 g. (*Sugestão:* a reação dá-se entre $HCO_3^-$ e o ácido HCl existente no estômago.)

**5.101** O ponto de ebulição do nitrogênio líquido é −196°C. Apenas com base nessa informação, pode-se dizer que o nitrogênio é um gás ideal?

**5.102** No processo metalúrgico de refino do níquel, o metal é primeiro purificado pela reação com monóxido de carbono formando-se tetracarbonilníquel, que é um gás a 43°C:

$$Ni(s) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

O níquel é separado de outras impurezas sólidas por este processo. (a) Partindo de 86,4 g de Ni, calcule a pressão de $Ni(CO)_4$ em um recipiente de 4,00 L de volume. (Admita que essa reação é completa.) (b) Ao aquecer a amostra acima de 43°C, observa-se que a pressão do gás aumenta muito mais rapidamente do que o previsto pela equação dos gases ideais. Explique.

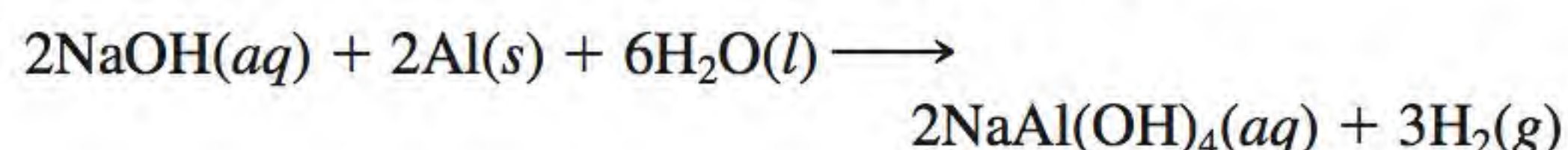
**5.103** A pressão parcial do dióxido de carbono varia com as estações do ano. No Hemisfério Norte, espera-se que esta pressão seja mais alta no verão ou no inverno? Explique.

**5.104** Um adulto saudável exala cerca de $5,0 \times 10^2$ mL de uma mistura gasosa em cada expiração. Calcule o número de moléculas neste volume a 37°C e 1,1 atm. Indique os principais componentes desta mistura gasosa.

**5.105** O bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) chama-se fermento em pó porque, quando aquecido, libera dióxido de carbono gasoso, que é responsável pelo crescimento de bolachas, bolos e pão. (a) Calcule o volume (em litros) de $CO_2$ produzido pelo aquecimento de 5,0 g de $NaHCO_3$ a 180°C e 1,3 atm. (b) O bicarbonato de amônio ($NH_4HCO_3$) também é usado para o mesmo fim. Sugira uma vantagem e uma desvantagem para o uso culinário de $NH_4HCO_3$ em vez de $NaHCO_3$.

**5.106** Um barômetro cuja área transversal tem 1,00 $cm^2$ indica uma pressão de 76,0 cm de mercúrio ao nível do mar. A pressão exercida por esta coluna de mercúrio é igual à pressão que o ar exerce sobre 1 $cm^2$ da superfície terrestre. Sabendo que a densidade do mercúrio é 13,6 g/mL e que o raio médio da Terra é 6371 km, calcule a massa total da atmosfera terrestre em quilogramas. (*Sugestão:* a área superficial de uma esfera é $4\pi r^2$, sendo $r$ o raio da esfera.)

**5.107** Alguns produtos comerciais usados no desentupimento de canos contêm dois componentes: hidróxido de sódio e alumínio em pó. Quando a mistura é colocada em um cano entupido, ocorre a seguinte reação:

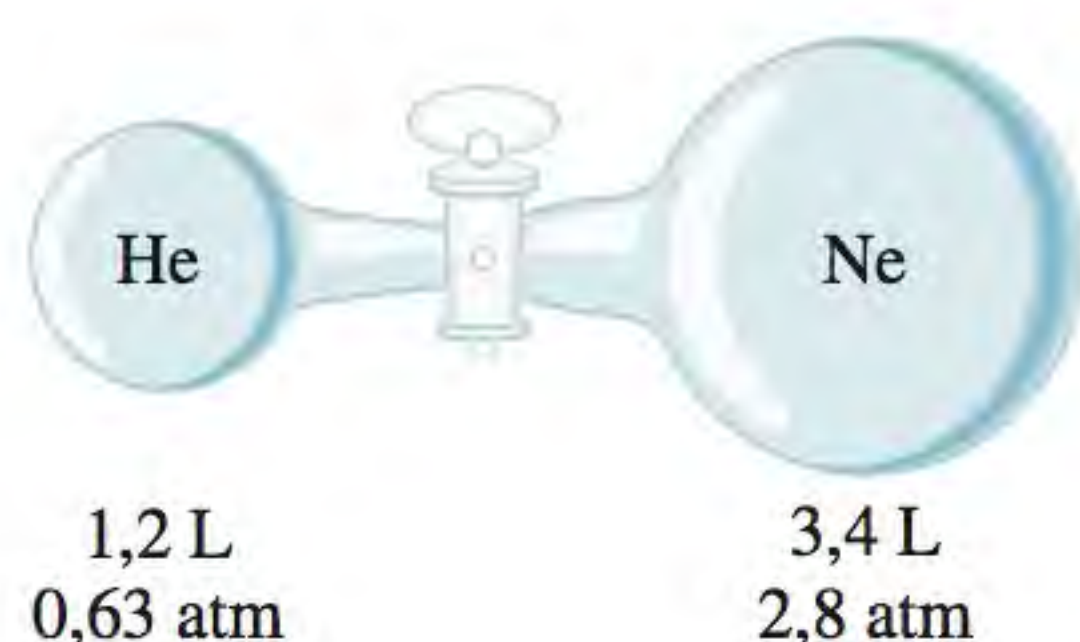
$$2NaOH(aq) + 2Al(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(aq) + 3H_2(g)$$

O calor gerado nesta reação ajuda a fundir as obstruções, como a gordura, e o hidrogênio liberado agita os sólidos que obstruem o cano. Calcule o volume de $H_2$ formado a 23°C e 1,00 atm se 3,12 g de Al forem tratados com NaOH em excesso.

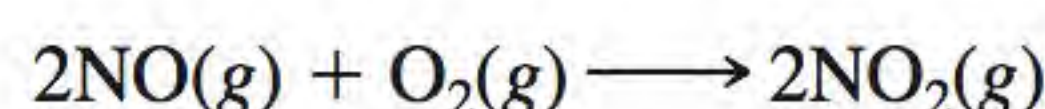
**5.108** Considere que o volume de uma amostra do gás HCl puro era 189 mL a 25°C e 108 mmHg. Admita que ele foi dissolvido completamente, em cerca de 60 mL de água, e que foi titulado com uma solução de NaOH em que se utilizaram 15,7 mL da solução para neutralizar o HCl. Calcule a molaridade da solução de NaOH.

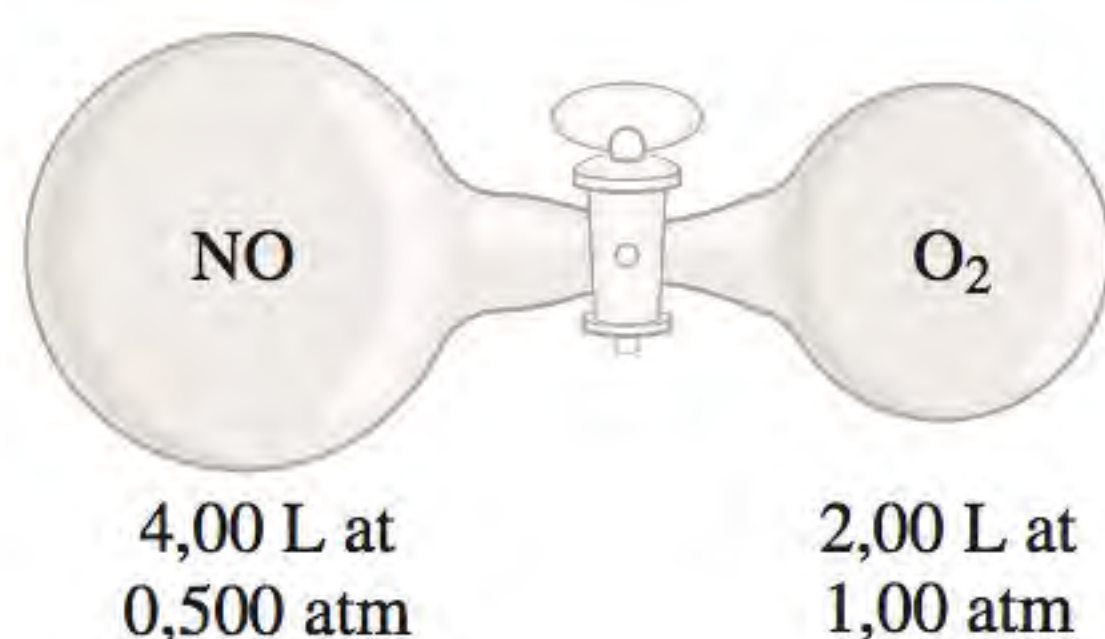
**5.109** A combustão do propano ($C_3H_8$) com oxigênio produz dióxido de carbono gasoso e vapor de água. (a) Escreva a equação química que traduz esta reação e faça o

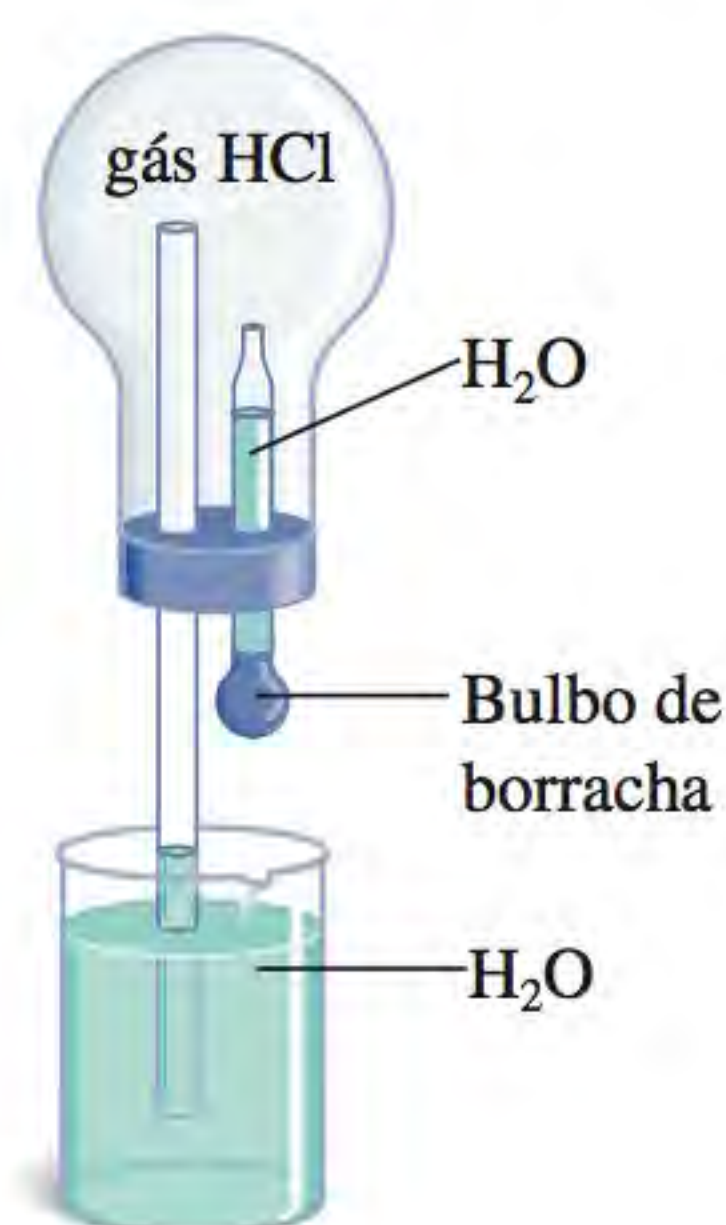
balanceamento. (b) Calcule o volume (em litros) de dióxido de carbono que poderia ser produzido a partir de 7,45 g de propano nas condições CPTP.

**5.110** Considere o seguinte dispositivo. Calcule as pressões parciais do hélio e do nêonio depois de aberta a válvula. A temperatura permanece constante a 16°C.

He — 1,2 L, 0,63 atm
Ne — 3,4 L, 2,8 atm

**5.111** O óxido nítrico (NO) reage com oxigênio molecular de acordo com a seguinte reação:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Inicialmente, o NO e o $O_2$ estão separados, conforme mostrado a seguir. Quando se abre a válvula, dá-se rapidamente a reação completa. Determine quais são os gases que permanecem no final e calcule as suas pressões parciais. Admita que a temperatura permanece constante a 25°C.

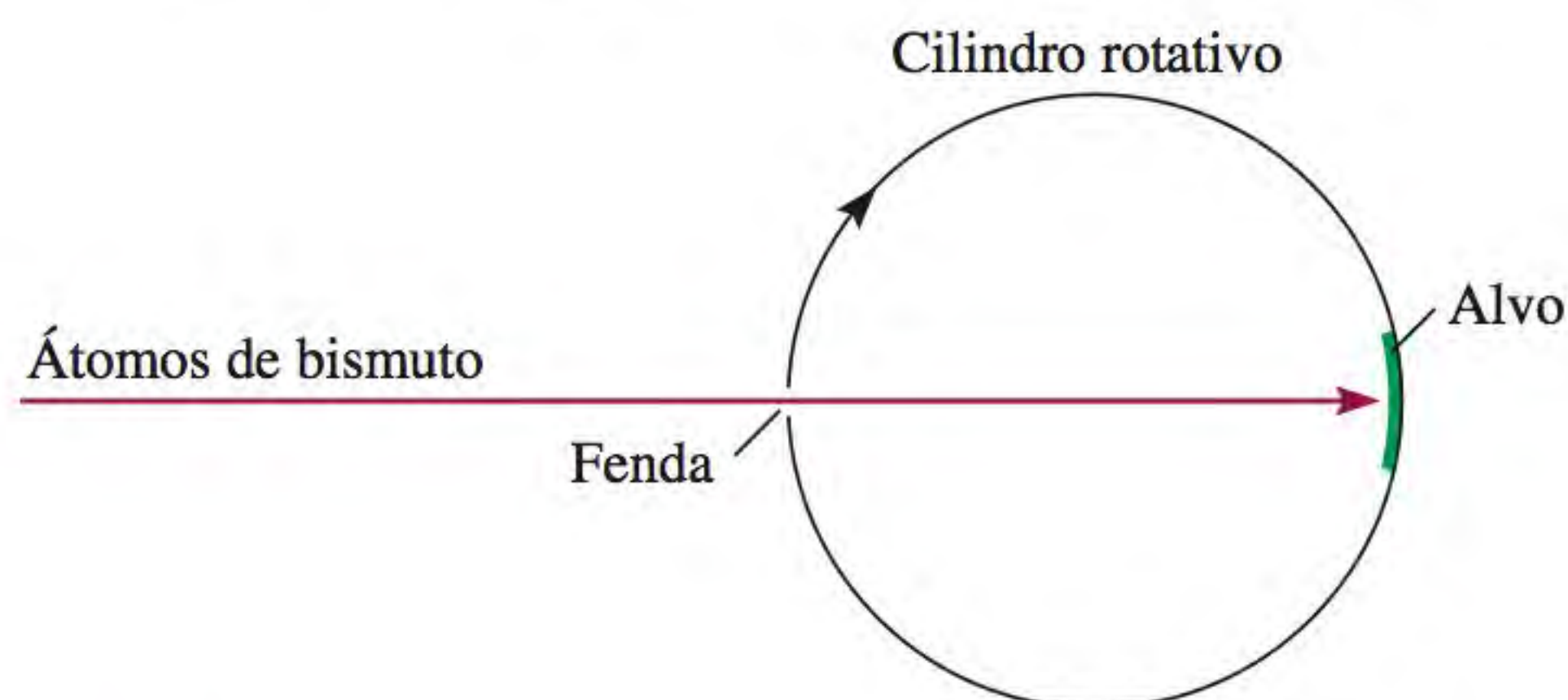
NO — 4,00 L at 0,500 atm
$O_2$ — 2,00 L at 1,00 atm

**5.112** Considere o dispositivo apresentado a seguir. Quando se introduz uma pequena quantidade de água em um frasco apertando o bulbo de um conta-gotas, a água sai pela extremidade do longo tubo de vidro em um esguicho voltado para cima. Explique esta observação. (*Sugestão:* o gás cloreto de hidrogênio é solúvel em água.)

gás HCl
$H_2O$
Bulbo de borracha
$H_2O$

**5.113** Descreva como você mediria, por processos químicos ou físicos, as pressões parciais de uma mistura de gases com a seguinte composição: (a) $CO_2$ e $H_2$, (b) He e $N_2$.

**5.114** Uma determinada substância hidratada tem a fórmula $MgSO_4 \cdot xH_2O$. Aquecem-se 54,2g do composto em uma estufa para remoção da água. Se o vapor gerado exerce uma pressão de 24,8 atm em um recipiente de 2,00 L a 120°C, calcule o valor de $x$.

**5.115** Uma mistura de $Na_2CO_3$ e $MgCO_3$ com 7,63 g de massa reage com um excesso de ácido clorídrico. O $CO_2$ gasoso formado ocupa um volume de 1,67 L a 1,24 atm e 26°C. A partir desses dados, calcule a composição percentual em massa de $Na_2CO_3$ na mistura.

**5.116** O dispositivo descrito a seguir pode ser usado para medir velocidades atômicas e moleculares. Suponha que um feixe de átomos metálicos é dirigido para um cilindro rotativo em um vácuo. Uma pequena abertura no cilindro permite que os átomos se choquem contra um alvo. Uma vez que o cilindro está rodando, os átomos que se deslocam com velocidades diferentes se chocam contra o alvo em posições diferentes. Com o tempo, deposita-se uma camada de metal sobre o alvo, verificando-se que a variação na sua espessura corresponde à distribuição de velocidades de Maxwell. Em uma experiência, verificou-se que, a 850°C, alguns átomos de bismuto (Bi) chocavam-se contra o alvo em um ponto situado a 2,80 cm do local diretamente oposto à fenda. Se o diâmetro do cilindro for 15,0 cm e ele estiver rodando a 130 rotações por segundo, calcule: (a) a velocidade (m/s) a que o alvo se move (*sugestão:* o perímetro de um círculo é dado por $2\pi r$, onde $r$ é o raio.); (b) o tempo (em segundos) que o alvo leva para deslocar-se 2,80 cm; (c) a velocidade dos átomos de Bi. Compare o seu resultado em (c) com $u_{vqm}$ de Bi a 850°C. Comente a diferença.

Cilindro rotativo
Alvo
Átomos de bismuto
Fenda

**5.117** Se forem introduzidos 10,00 g de água em um frasco onde existe vácuo com o volume de 2,500 L a 65°C, calcule a massa de água vaporizada. (*Sugestão:* considere desprezível o volume de água que permanece líquida; a pressão do vapor de água a 65°C é 187,5 mmHg.)

**5.118** Comercialmente, o oxigênio comprimido é vendido em cilindros metálicos. Se um cilindro de 120 L for enchido com oxigênio até a pressão de 132 atm a 22°C, qual é a massa (em gramas) de $O_2$? Quantos litros de $O_2$ a 1,00 atm e 22°C podem ser extraídos do cilindro? (Admita o comportamento de gás ideal.)

**5.119** As cascas dos ovos cozidos podem rachar devido à expansão térmica que ocorre a temperaturas elevadas.

Sugira outra razão pela qual as cascas podem rachar. (*Sugestão:* há bolsas de ar dentro dos ovos).

**5.120** As frutas liberam o gás etileno ($C_2H_4$), o responsável pelo seu amadurecimento. Com base nesta informação, explique por que um cacho de bananas amadurece mais depressa dentro de um saco de papel fechado do que em uma tigela.

**5.121** Usam-se anualmente cerca de $8,0 \times 10^6$ toneladas de ureia [$(NH_2)_2CO$] como fertilizante. Esta é preparada a 200°C e a alta pressão a partir de dióxido de carbono e amônia (os produtos são ureia e vapor de água). Calcule o volume (em litros) de amônia, medido a 150 atm, necessário para preparar l,0 tonelada de ureia.

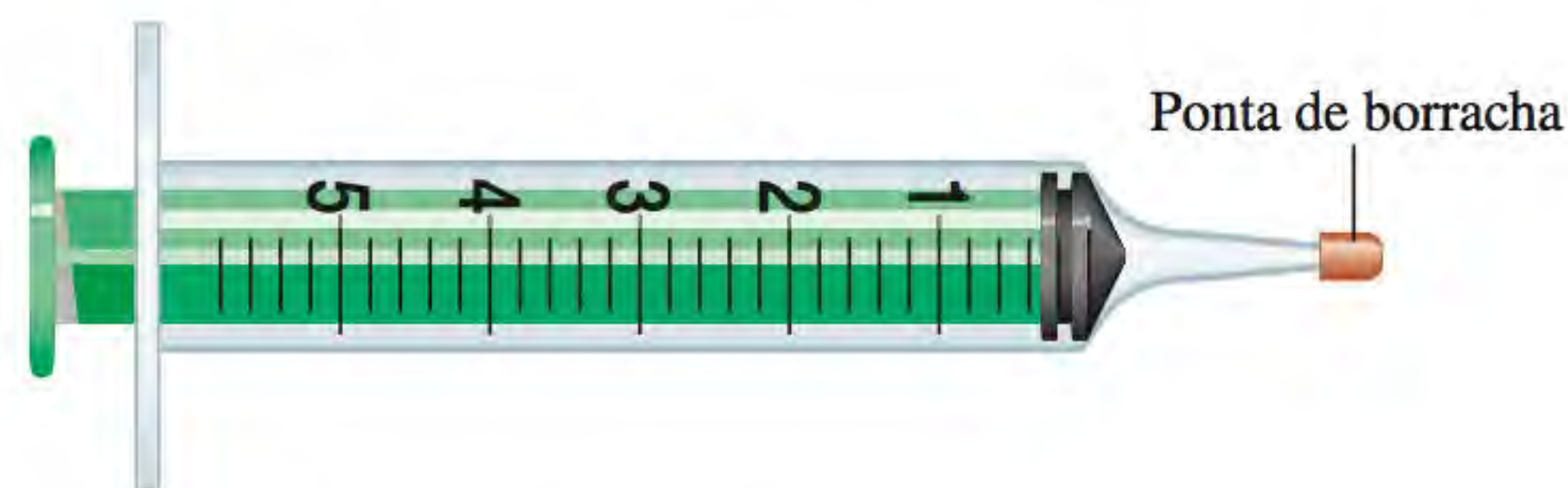
**5.122** Algumas canetas esferográficas têm um pequeno orifício no corpo principal. Qual é a finalidade deste orifício?

**5.123** As leis dos gases são fundamentais para os mergulhadores de grandes profundidades. A pressão exercida por 10,1 m de água do mar é equivalente à pressão de 1 atm. (a) Um mergulhador ascende rapidamente até a superfície da água de uma profundidade de 11 m sem expirar o gás dos seus pulmões. Quanto o volume dos seus pulmões deve aumentar enquanto ele alcança a superfície? Considere a temperatura constante. (b) A pressão parcial do oxigênio no ar é aproximadamente 0,20 atm. (No ar é de 20 a porcentagem de oxigênio em volume.) No mergulho a grandes profundidades, a composição do ar respirado pelo mergulhador deve mudar de modo a manter esta pressão parcial. Qual deve ser a quantidade de oxigênio (em porcentagem por volume) quando a pressão total exercida no mergulhador for de 4,0 atm? (O volume de um gás é diretamente proporcional ao seu número de mols, à temperatura e pressão constantes.) (*Sugestão:* veja o texto *Química em Ação* na página 200.)

**5.124** O óxido nitroso ($N_2O$) pode ser obtido por decomposição térmica do nitrato de amônio ($NH_4NO_3$). (a) Escreva e equlibre a equação que traduz a reação. (b) Em uma determinada experiência, um estudante obtém 0,340 L do gás a 718 mmHg e 24°C. Se o gás pesa 0,580 g, calcule o valor da constante dos gases.

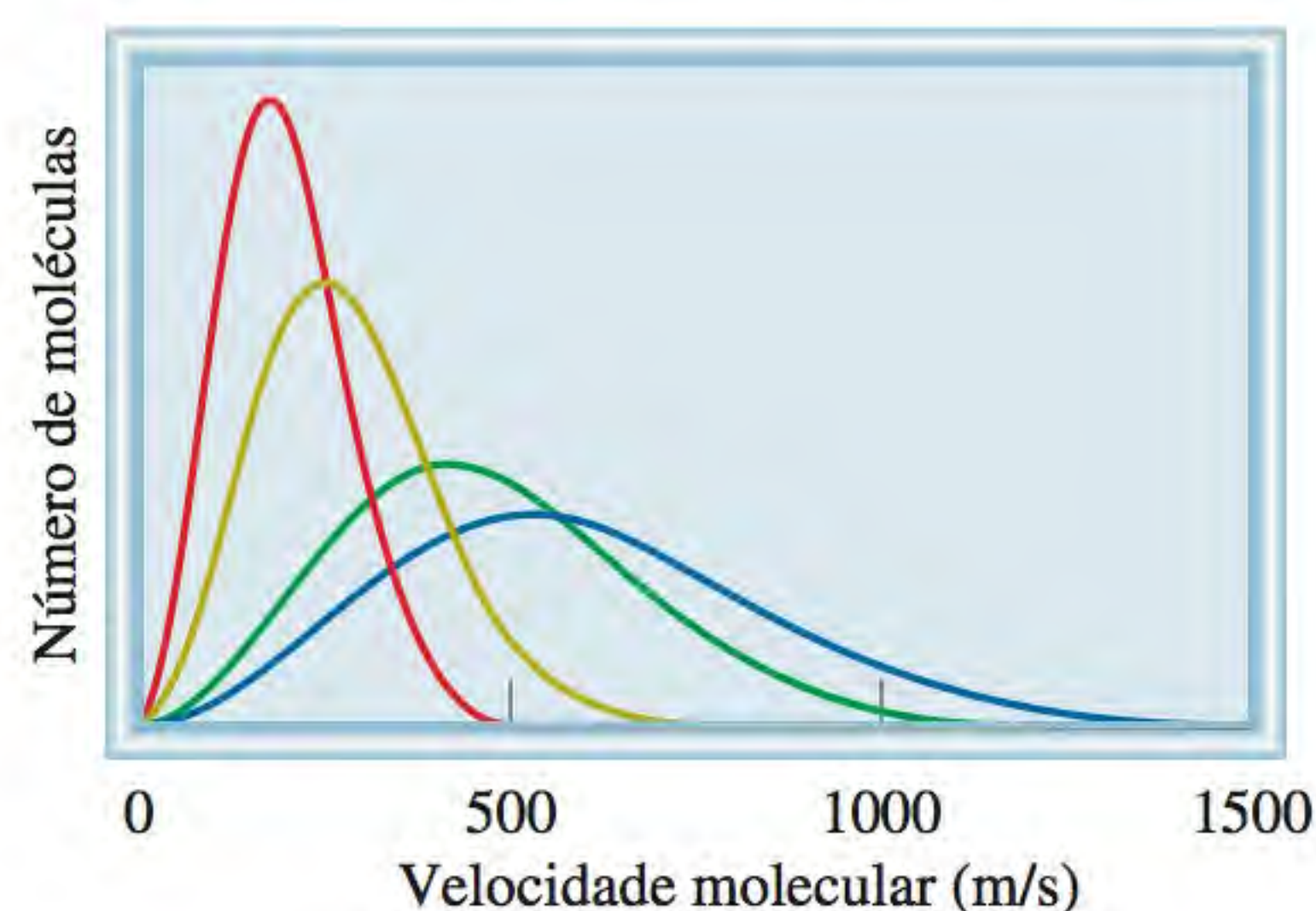
**5.125** Dois balões são etiquetados A e B. O balão A contém gás $NH_3$ a 70°C e o balão B contém Ne à mesma temperatura. Se a energia cinética média do $NH_3$ é $7,1 \times 10^{-21}$ J/molécula, calcule a velocidade quadrática média dos átomos de Ne em $m^2/s^2$.

**5.126** Qual das seguintes moléculas tem o valor maior de *a:* $CH_4$, $F_2$, $C_6H_6$, Ne?

**5.127** O procedimento a seguir é uma via simples, embora rudimentar, para determinar a massa molar de um gás. Introduz-se em uma seringa, como a mostrada, 0,0184 g de um líquido através da ponta de borracha, com uma agulha hipodérmica. A seringa é então transferida para um banho termostatizado a 45°C, e o líquido vaporiza-se. O volume final do vapor (medido pelo movimento externo do êmbolo) é 5,58 mL, e a pressão atmosférica, 760 mmHg. Dado que a fórmula empírica do composto é $CH_2$, determine a sua massa molar.



**5.128** Em 1995, na Inglaterra, um homem morreu sufocado enquanto passeava em uma mina abandonada. Naquele momento, houve uma queda brusca da pressão atmosférica devido a uma alteração climática. Sugira o que poderá ter causado a morte do homem.

**5.129** Os óxidos ácidos, como o dióxido de carbono, reagem com óxidos básicos, como o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de bário (BaO), formando sais (carbonatos de metal). (a) Escreva as equações que representam estas duas reações. (b) Um estudante colocou uma mistura de BaO e CaO, com 4,88 g de massa, em um balão de 1,46 L contendo dióxido de carbono a 35°C e 746 mmHg. Depois de completas as reações, ele verificou que a pressão do $CO_2$ tinha caído para 252 mmHg. Calcule a composição percentual da mistura (porcentagem em massa). Admita que os volumes dos sólidos são desprezíveis.

**5.130** Identifique as curvas de distribuição de velocidade de Maxwell para os seguintes gases: $Br_2$, $CH_4$, $N_2$, $SO_3$.



**5.131** O motor de um automóvel produz monóxido de carbono (CO), um gás tóxico, à taxa de aproximadamente 188 g de CO por hora. Um carro é deixado ligado em uma garagem mal ventilada com 6,0 m de comprimento, 4,0 m de largura e 2,2 m de altura a 20°C. (a) Calcule a taxa de produção de CO em mols por minuto. (b) Quanto tempo levaria para atingir uma concentração letal de CO de 1000 ppmv (partes por milhão por volume)?

**5.132** O espaço interestelar é constituído principalmente por átomos de hidrogênio em uma concentração de cerca de 1 átomo/$cm^3$. (a) Calcule a pressão dos átomos de H. (b) Calcule o volume (em litros) que contém 1,0 g de átomos de H. A temperatura é 3 K.

**5.133** No topo do pico Everest, a pressão atmosférica é 210 mmHg, e a densidade do ar, 0,426 kg/m$^3$. (a) Calcule a temperatura do ar, sabendo que a sua massa molar é 29,0 g/mol. (b) Admitindo que não há qualquer variação na composição do ar, calcule o decréscimo percentual da quantidade de oxigênio desde o nível do mar até o cume do pico Everest.

**5.134** A umidade relativa (expressa como uma porcentagem) é definida como a razão entre a pressão parcial do vapor de água do ar e a pressão de vapor de equilíbrio (ver Tabela 5.3) a uma dada temperatura. Em um determinado dia de verão, a pressão parcial do vapor de água no ar é $3{,}9 \times 10^3$ Pa a 30°C. Calcule a umidade relativa.

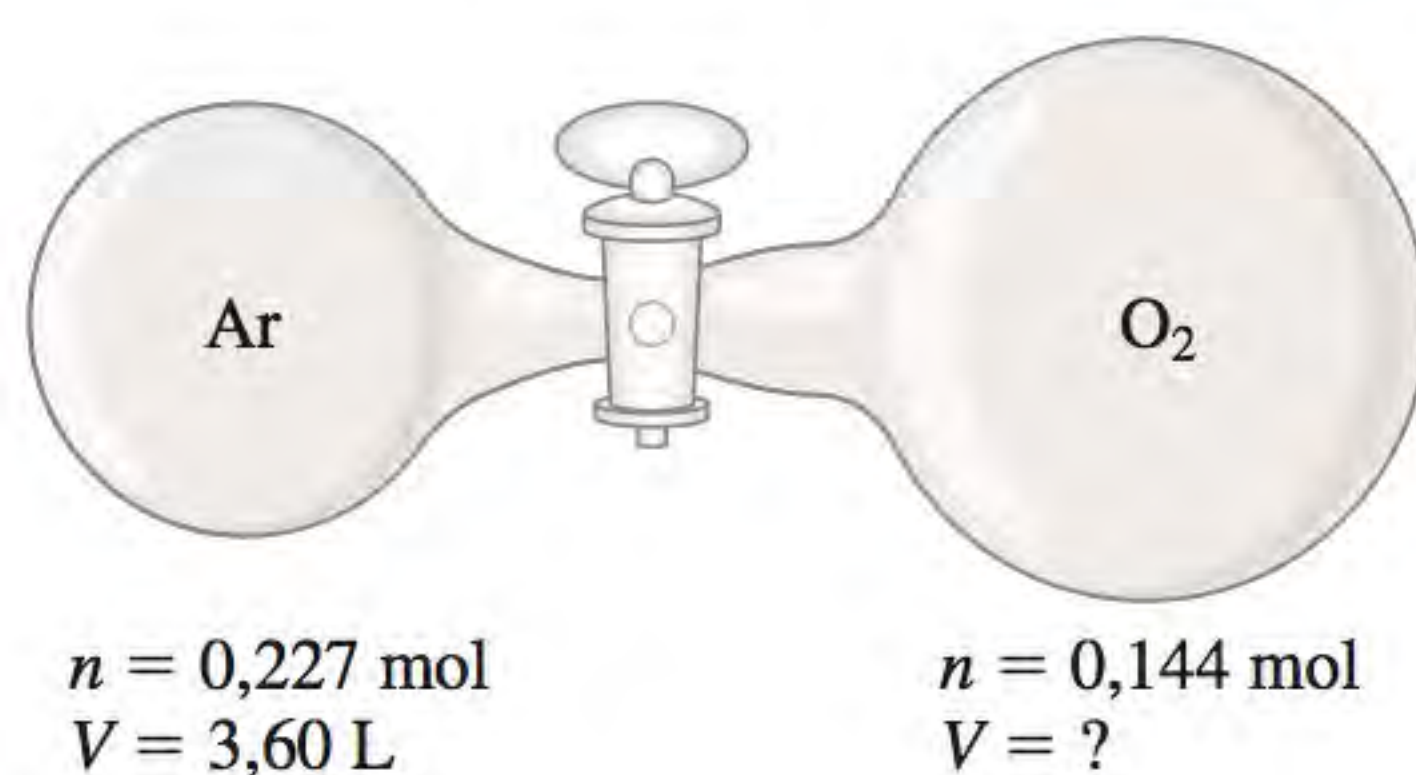
**5.135** Por que um litro de ar úmido pesa mais do que um litro de ar seco, nas mesmas condições de temperatura e pressão? Nas previsões do tempo, a aproximação de uma frente de baixa pressão significa, em geral, chuva iminente. Explique.

**5.136** O ar que entra nos pulmões termina o seu trajeto em sacos minúsculos designados alvéolos. É nos alvéolos que o oxigênio se difunde no sangue. O raio médio dos alvéolos é 0,0050 cm e o ar no seu interior contém 14% de oxigênio. Admitindo que a pressão nos alvéolos é 1,0 atm e a temperatura é 37°C, calcule o número de moléculas de oxigênio em um dos alvéolos. (*Sugestão:* o volume de uma esfera de raio $r$ é $\frac{4}{3}\pi r^3$.)

**5.137** Um estudante quebra um termômetro e derrama a maior parte do mercúrio (Hg) no chão de um laboratório que mede 15,2 m de comprimento, 6,6 m de largura e 2,4 m de altura. (a) Calcule a massa do vapor de mercúrio (em gramas) no laboratório a 20°C. A pressão do vapor de mercúrio a 20°C é $1{,}7 \times 10^{-6}$ atm. (b) A concentração do vapor de mercúrio excede 0,050 mg de Hg/m$^3$ de ar, valor regulamentado para a qualidade do ar? (c) Um processo para tratar quantidades pequenas de mercúrio derramado consiste em pulverizar pó de enxofre sobre o metal. Sugira uma explicação com base na física e outra com base na química para este procedimento.

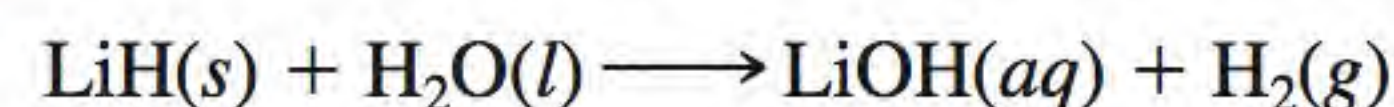
**5.138** Considere dois balões que contêm argônio (esquerda) e oxigênio (direita) gasosos. Após a torneira ter sido aberta, a pressão dos gases combinados é 1,08 atm. Calcule o volume do balão da direita. A temperatura é mantida a 20°C. Pressuponha um comportamento ideal.

Ar | $O_2$

$n = 0{,}227$ mol, $V = 3{,}60$ L | $n = 0{,}144$ mol, $V = ?$

**5.139** O dióxido do nitrogênio ($NO_2$) não pode ser obtido puro na fase gasosa porque o que existe é uma mistura de $NO_2$ e de $N_2O_4$. A 25°C e 0,98 atm, a densidade desta mistura de gás é 2,7 g/L. Qual é a pressão parcial de cada gás?

**5.140** O texto *Química em Ação* na página 208 descreve o resfriamento do vapor de rubídio a $1{,}7 \times 10^{-7}$ K. Calcule a raiz quadrada da velocidade quadrática média e a energia cinética de um átomo de Rb a esta temperatura.

**5.141** O hidreto de lítio reage com água como segue:

$$LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow LiOH(aq) + H_2(g)$$

Durante a Segunda Guerra Mundial, os pilotos dos Estados Unidos transportavam tabletes de LiH. Na hipótese de uma aterrissagem forçada no mar, o LiH reagiria com a água, enchendo os coletes e botes salva-vidas com hidrogênio gasoso. Quantos gramas de LiH são necessários para encher um colete salva-vidas de 4,1 L a 0,97 atm e 12°C?

**5.142** A atmosfera de Marte é essencialmente constituída por dióxido de carbono. A temperatura à superfície é 220 K e a pressão atmosférica é de cerca de 6,0 mmHg. Considerando estes valores como "CPTP" em Marte, calcule o volume molar (em litros) de um gás ideal neste planeta.

**5.143** A atmosfera de Vênus é constituída por 96,5% de $CO_2$, 3,5% de $N_2$ e de 0,015% de $SO_2$, sendo as porcentagens por volume. A sua pressão atmosférica padrão é $9{,}0 \times 10^6$ Pa. Calcule as pressões parciais dos gases em Pascal.

**5.144** Um estudante tenta determinar o volume de um balão conforme o mostrado na página 191. Os seus resultados são: a massa do balão cheio de ar seco, a 23°C e 744 mmHg, é 91,6843 g; a massa do balão onde foi feito vácuo é 91,4715 g. Suponha que a composição do ar é 78% de $N_2$, 21% de $O_2$ e 1% de argônio. Qual é o volume (em mL) do balão? (*Sugestão:* calcule primeiro a massa molar média do ar, como mostrado no Problema 3.152.)

**5.145** Aplique o seu conhecimento da teoria cinética dos gases às seguintes situações. (a) Dois frascos de volumes $V_1$ e $V_2$ ($V_2 > V_1$) contêm o mesmo número de átomos de hélio à mesma temperatura. (i) Compare a raiz quadrada das velocidades quadráticas médias e as energias cinéticas médias dos átomos de hélio (He) nos frascos. (ii) Compare a frequência e a força com que os átomos colidem com as paredes dos seus recipientes. (b) Coloca-se o mesmo número de átomos de He em dois frascos com o mesmo volume às temperaturas $T_1$ e $T_2$ ($T_2 > T_1$). (i) Compare a raiz quadrada das velocidades quadráticas médias dos átomos nos dois frascos. (ii) Compare a frequência e a força com que os átomos colidem com as paredes de seus recipientes. (c) Coloca-se um número igual de átomos (Ne) de nêonio em dois frascos do mesmo volume. A temperatura de ambos os gases é 74°C. Comente a validade das seguintes afirmações: (i) A raiz quadrada da velocidade quadrática média do He é igual à do Ne. (ii) As energias cinéticas

médias dos dois gases são iguais. (iii) A raiz quadrada da velocidade quadrática média de cada átomo de He é $1,47 \times 10^3$ m/s.

**5.146** Diz-se que cada inspiração que fazemos, em média, contém moléculas que foram um dia expiradas por Wolfgang Amadeus Mozart (1756-1791). Os cálculos a seguir demonstram a validade desta afirmação. (a) Calcule o número total de moléculas na atmosfera. (*Sugestão:* use o resultado em g/mol do Problema 5.106 e 29,0 g/mol como massa molar do ar.) (b) Admitindo que o volume de cada respiração (por inspiração ou expiração) é 500 mL, calcule o número de moléculas expiradas em cada respiração a 37°C, que é a temperatura do corpo humano. (c) Considerando que a vida de Mozart foi de exatamente 35 anos, qual é o número de moléculas que ele expeliu nesse período? (Suponha que, em média, uma pessoa respira 12 vezes por minuto.) (d) Calcule a fração de moléculas na atmosfera que foi expelida por Mozart. Quantas moléculas de Mozart inspiramos a cada inalação de ar? Arredonde a sua resposta para um algarismo significativo. (e) Identifique três pressupostos importantes nestes cálculos.

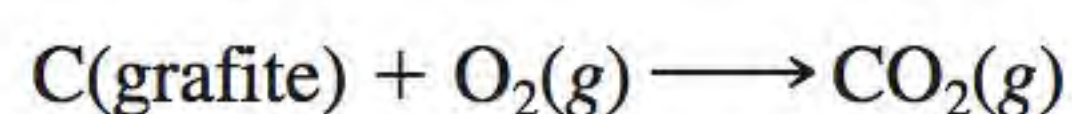
**5.147** A que temperatura os átomos de He terão o mesmo valor $u_{vqm}$ que as moléculas de $N_2$ a 25°C?

**5.148** Faça uma estimativa da distância (em nanômetros) entre as moléculas do vapor de água a 100°C e 1,0 atm. Admita um comportamento ideal. Repita o cálculo para a água líquida a 100°C, considerando que a densidade da água é 0,96 g/cm$^3$ a essa temperatura. Comente os seus resultados. (Considere a molécula de água esférica e com um diâmetro de 0,3 nm.) (*Sugestão:* calcule primeiro o número de densidade das moléculas de água. Em seguida, converta o número de densidade em densidade linear, isto é, número de moléculas em uma direção.)

**5.149** Qual dos gases nobres não se comportaria de modo ideal em qualquer circunstância? Por quê?

**5.150** A fórmula barométrica é uma relação útil para calcular a variação da pressão atmosférica com a altitude. Esta fórmula é $P = P_0 e^{-g\mathcal{M}h/RT}$, onde $P$ e $P_0$ são as pressões à altitude $h$ e ao nível do mar, respectivamente, $g$ é a aceleração da gravidade (9,8 m/s$^2$), $\mathcal{M}$ é a massa molar média do ar (29,0 g/mol) e $R$ é a constante dos gases. Calcule a pressão atmosférica em atm à altitude de 5,0 km, supondo a temperatura constante de 5°C e $P_0$ = 1,0 atm.

**5.151** Uma amostra de grafite, com 5,72 g, foi aquecida com 68,4 g de $O_2$ em um balão de 8,00 L. A reação que ocorreu foi a seguinte:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Depois de terminada a reação, a temperatura no balão era 182°C. Qual era a pressão total no interior do balão?

**5.152** Uma mistura equimolar de $H_2$ e de $D_2$ efunde-se através de um orifício (buraco pequeno) a uma determinada temperatura. Calcule a composição (em frações molares) dos gases que passam através do orifício. A massa molar do $D_2$ é 2,014 g/mol.

**5,153** Uma mistura de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e de carbonato de magnésio ($MgCO_3$) com a massa de 6,26 g reage completamente com ácido clorídrico (HCl) e gera 1,73 L de $CO_2$ a 48°C e a 1,12 atm. Calcule as porcentagens em massa de $CaCO_3$ e de $MgCO_3$ na mistura.

**5.154** Uma amostra de uma liga Cu-Zn, com 6,11 g de massa, reage com ácido HCl originando hidrogênio gasoso. Se o hidrogênio gasoso tiver um volume de 1,26 L a 22°C e 728 mmHg, qual é a porcentagem de zinco na liga? (*Sugestão:* o cobre não reage com o HCl.)

**5.155** O chefe de um armazém mediu o conteúdo de um barril de 94,6 L parcialmente cheio de acetona em um dia com temperatura de 18,0°C e pressão atmosférica de 750 mmHg e verificou que havia 58,3 L do solvente. Depois de selar devidamente o barril, um assistente deixou-o cair ao transportá-lo para o laboratório de orgânica. O barril foi amassado e seu volume interno diminuiu para 77,2 L. Qual é a pressão total no interior do barril após o acidente? A pressão de vapor da acetona a 18,0°C é 400 mmHg. (*Sugestão:* quando o barril foi selado, a pressão no seu interior, que é igual à soma das pressões do ar e da acetona, era igual à pressão atmosférica.)

**5.156** Em 2,00 min, 29,7 ml de He efundem-se através de um pequeno orifício. Sob as mesmas condições de pressão e temperatura, 10,0 mL de uma mistura de CO e $CO_2$ efunde-se através do orifício no mesmo tempo. Calcule a composição percentual em volume da mistura.

**5.157** Utilizando a Figura 5.22, explique: (a) Por que as curvas descem abaixo da linha horizontal rotulada gás ideal a baixas pressões e, em seguida, por que sobem acima da linha horizontal a altas pressões? (b) Por que as curvas convergem para 1 a pressões muito baixas? (c) Cada curva intercepta a linha horizontal rotulada gás ideal. Isso significa que nesse ponto o gás se comporta de forma ideal?

**5.158** Uma mistura de metano ($CH_4$) e de etano ($C_2H_6$) é armazenada em um recipiente a 294 mmHg. Os gases são queimados em ar para formar $CO_2$ e $H_2O$. Se a pressão de $CO_2$ for de 356 mmHg, medidos à mesma temperatura e volume da mistura original, calcule as frações molares dos gases.

**5.159** Use a teoria cinética dos gases para explicar por que o ar quente sobe.

**5.160** Uma das maneiras de obter uma compreensão física de $b$ na equação de van der Waals é o cálculo do "volume excluído". Suponha que a distância de maior aproxima-

ção entre dois átomos semelhantes é a soma dos seus raios ($2r$). (a) Calcule o volume em torno de cada átomo no qual o centro de outro átomo não pode penetrar. (b) A partir do seu resultado em (a), calcule o volume excluído para 1 mol dos átomos, que é a constante $b$. Como se compara este volume com a soma dos volumes de 1 mol dos átomos?

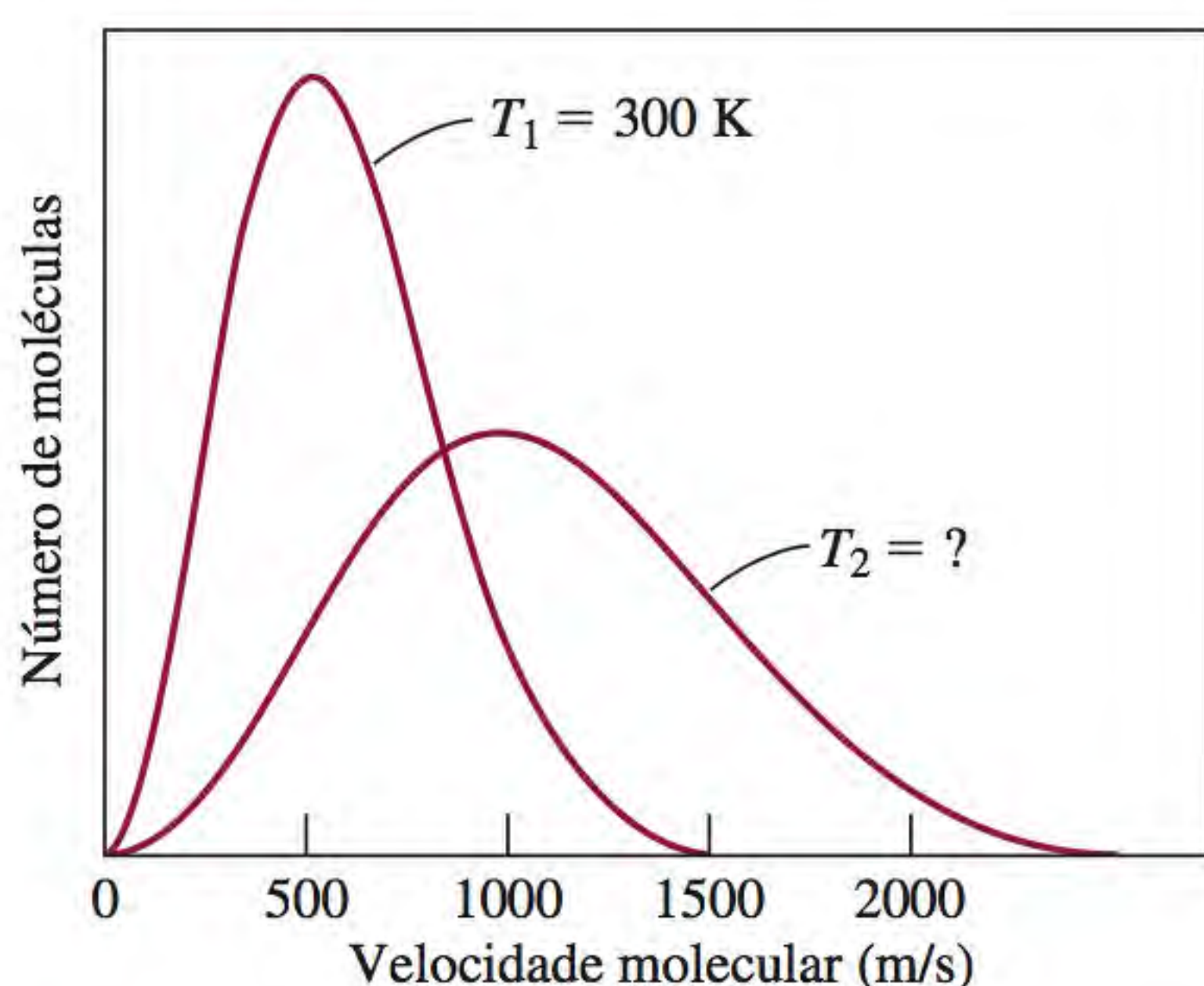
**5.161** Use as constantes de van der Waals da Tabela 5.4 para estimar o raio do argônio em picômetros. (*Sugestão:* Ver Problema 5.160.)

**5.162** Identifique o gás cuja raiz quadrada velocidade quadrática média é 2,82 vezes maior do que a do iodeto de hidrogênio (HI), à mesma temperatura.

**5.163** Uma amostra com 5,00 mols de $NH_3$ gasosa é mantida em um recipiente de 1,92 L a 300 K. Se a equação de van der Waals determinar a resposta correta para a pressão do gás, calcule a porcentagem de erro se você usasse a equação dos gases ideais para calcular a pressão.

**5.164** A raiz quadrada da velocidade quadrática média de um determinado óxido gasoso é de 493 m/s a 20°C. Qual é a fórmula molecular do composto?

**5.165** Ao consultar a Figura 5.17, vemos que o máximo de cada curva de distribuição de velocidade é designado por velocidade mais provável ($u_{mp}$) porque é a velocidade que o maior número de moléculas possui. Esta é dada por $u_{mp} = \sqrt{2RT/\mathcal{M}}$. (a) Compare $u_{mp}$ com $u_{vqm}$ para o nitrogênio a 25°C. (b) O diagrama seguinte mostra as curvas de distribuição de velocidade de Maxwell para um gás ideal a duas temperaturas $T_1$ e $T_2$. Calcule o valor de $T_2$.

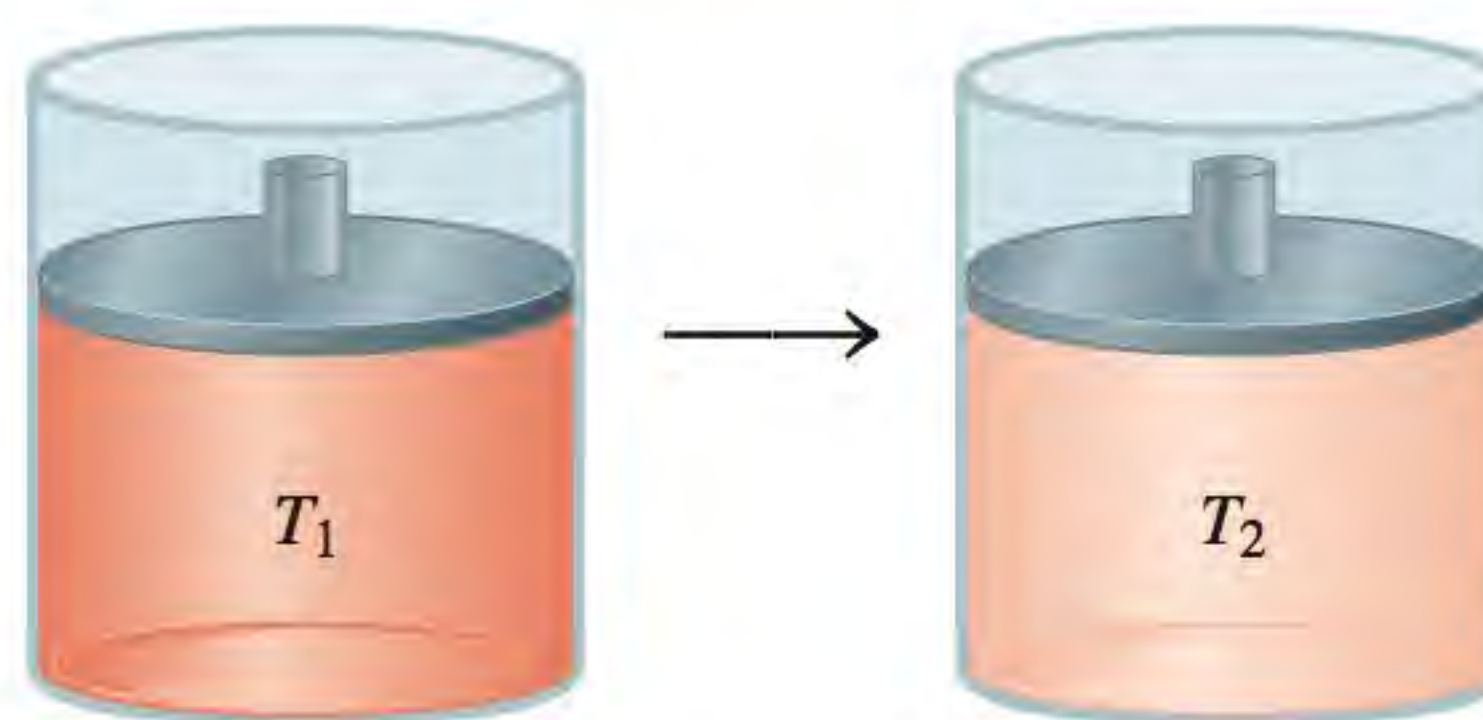
Número de moléculas
$T_1$ = 300 K
$T_2$ = ?
0 500 1000 1500 2000
Velocidade molecular (m/s)

**5.166** Ocorre uma reação gasosa a pressão e temperatura constantes no cilindro apresentado a seguir. Qual das seguintes equações descreve melhor a reação? A temperatura inicial ($T_1$) é o dobro da temperatura final ($T_2$).

**(a)** $A + B \longrightarrow C$

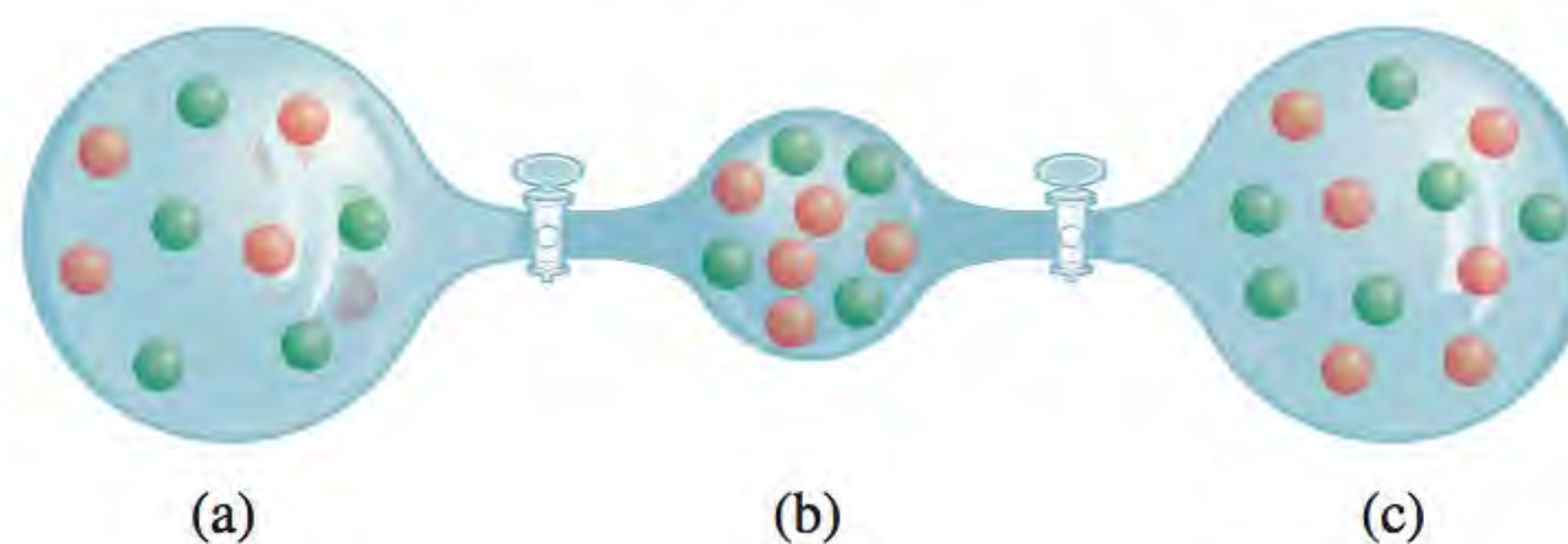
**(b)** $AB \longrightarrow C + D$

**(c)** $A + B \longrightarrow C + D$

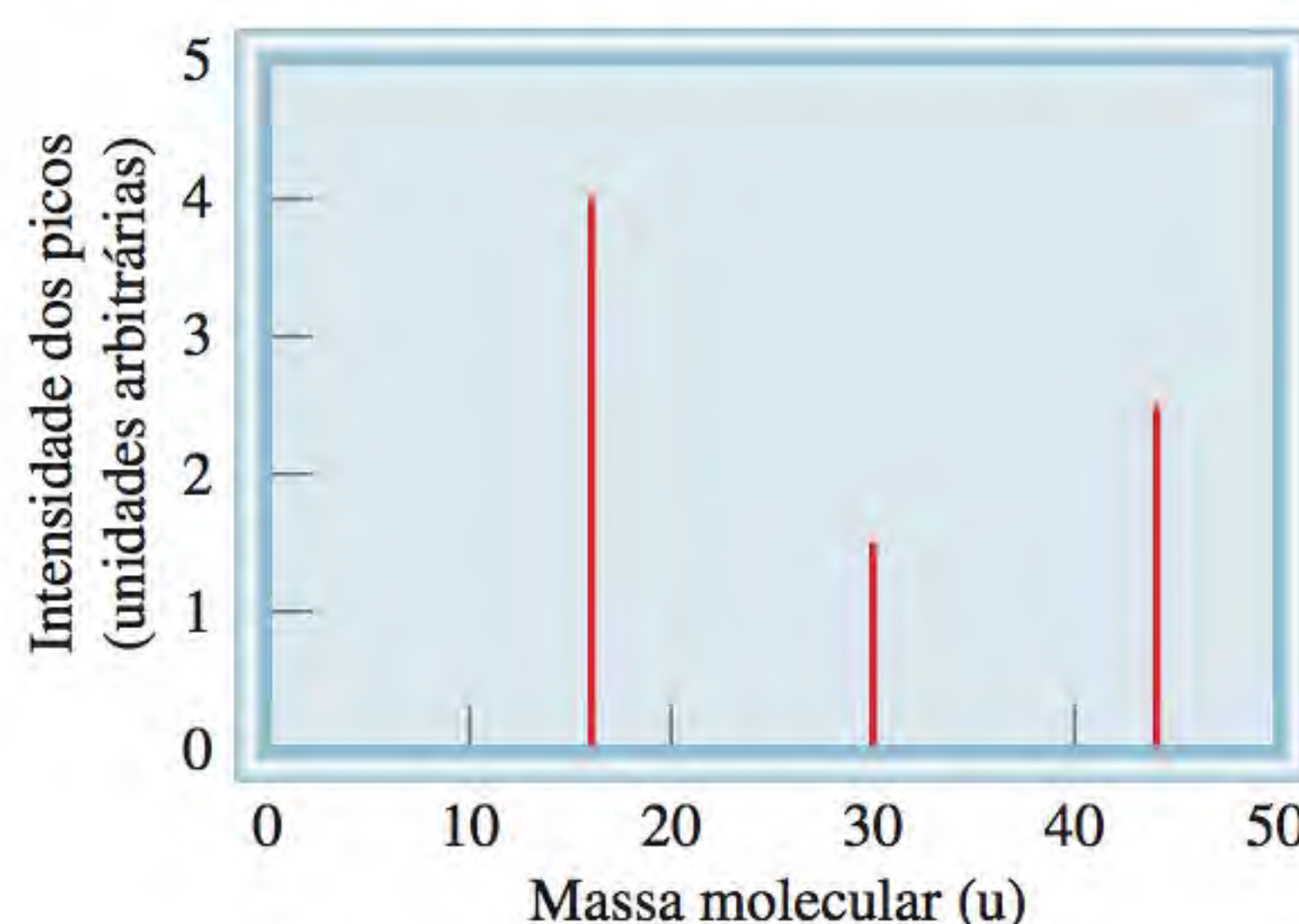
**(d)** $A + B \longrightarrow 2C + D$

$T_1$ ⟶ $T_2$

**5.167** Foi colocado um hidrocarboneto gasoso (contendo átomos de C e H) em um recipiente com o volume de 20,2 L a 350 K e 6,63 atm. O hidrocarboneto reagiu com excesso de oxigênio e formou 205,1 g de $CO_2$ e 168,0 g de $H_2O$. Qual é a fórmula molecular do hidrocarboneto?

**5.168** Apresentamos a seguir três frascos contendo os gases A (vermelho) e B (verde). (i) Se a pressão em (a) é de 4,0 atm, quais são as pressões em (b) e (c)? (ii) Calcule a pressão total e a pressão parcial de cada gás após as válvulas terem sido abertas. Os volumes de (a) e (c) são 4,0 L cada um e o de (b) é 2,0 L. A temperatura é constante durante todo o processo.

(a) (b) (c)

**5.169** (a) Demostre que a pressão exercida por um fluido P (em pascais) é dada por P = $hdg$, em que $h$ é a coluna do fluido em metros, $d$ é a densidade em kg/m$^3$ e $g$ é a aceleração devido à gravidade (9,81 m/s$^2$). (*Nota:* Ver Apêndice 2.) (b) O volume de uma bolha de ar que é criada na parte inferior de um lago a 5,24°C aumenta por um fator de 6 à medida que vai subindo para a superfície do lago, onde a temperatura é 18,73°C e a pressão atmosférica é 0,973 atm. A densidade da água do lago é 1,02 g/cm$^3$. Use a equação em (a) para determinar a profundidade do lago em metros.

**5.170** Um estudante mediu primeiro a pressão total de uma mistura gasosa de metano ($CH_4$), etano ($C_2H_6$) e propano ($C_3H_8$) a uma determinada temperatura; o resultado foi 4,50 atm. Depois ele registrou os espectros dos gases apresentados aqui. Calcule a pressão parcial dos gases.

Intensidade dos picos (unidades arbitrárias)
0 1 2 3 4 5
0 10 20 30 40 50
Massa molecular (u)

## Interpretação, modelagem e estimativa

**5.171** Qual é a maior massa: uma amostra de ar com o volume $V$ a uma dada temperatura $T$ e pressão $P$, ou uma amostra de ar com vapor de água que tem o mesmo volume e está à mesma temperatura e pressão?

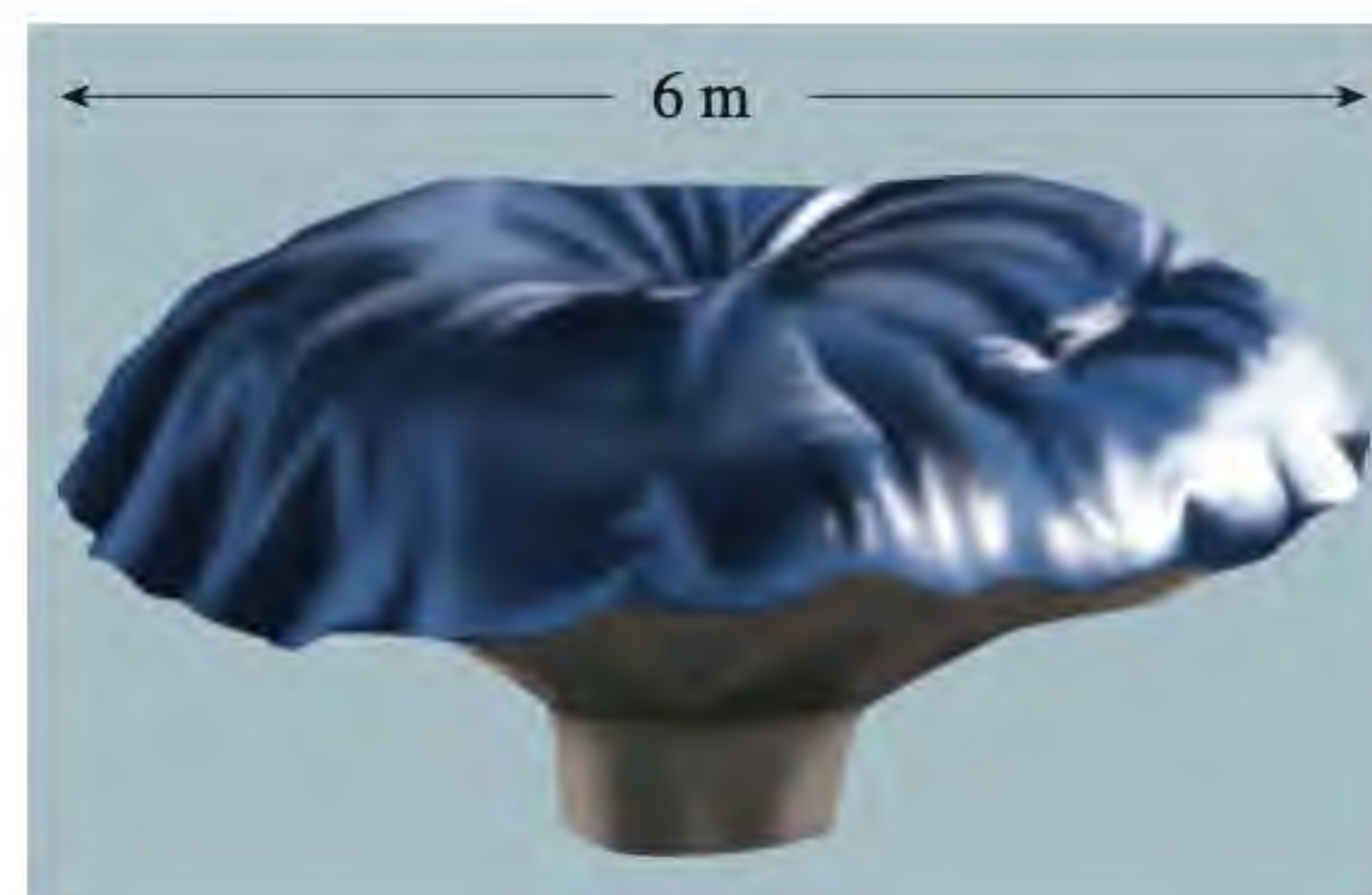
**5,172** Um frasco A com um volume de 14,5 L contém 1,25 mol de gás hélio. Estime a distância média entre os átomos de He em nanômetros.

**5.173** A oxigenoterapia hiperbárica é muito eficaz no tratamento de queimaduras, de ferimentos que impedem a circulação sanguínea, de infecções que prejudicam os tecidos e de envenenamento por monóxido de carbono. No entanto, a sua aplicação a outras doenças tem gerado controvérsia (por exemplo, no autismo e na esclerose múltipla). Uma câmara de oxigênio hiperbárico é mostrada a seguir. Esta terapia pode ser administrada utilizando pressões até seis atmosferas, mas pressões mais baixas são mais comuns. (a) Se esta câmara fosse pressurizada a 3,0 atm com oxigênio puro, quantos mols de $O_2$ estariam contidos em uma câmara vazia? (b) Um tanque cheio de oxigênio contém cerca de 2500 mols do gás. Quantas vezes você poderia encher a câmara com um único tanque de oxigênio?

**5.174** (a) As lâmpadas fluorescentes contêm uma pequena quantidade de mercúrio, cujo vapor tem uma pressão de cerca de $1 \times 10^{-5}$ atm. Quando os átomos de Hg são excitados eletricamente, eles emitem luz UV que, por sua vez, excita o revestimento de fósforo no interior do tubo e é emitida luz (branca) visível. Estime a massa de vapor de Hg contida nas lâmpadas fluorescentes (tubos longos e finos) geralmente utilizadas nos escritórios. (b) As lâmpadas de tungstênio incandescente utilizadas comumente nas habitações contêm argônio gasoso a cerca de 0,5 atm para retardar a sublimação do filamento de tungstênio. Estime o número de mols de Ar em uma lâmpada comum.

**5.175** (a) Qual é o volume de ar, a 1,0 atm e 22°C, necessário para encher um pneu de bicicleta até a pressão de 5,0 atm, à mesma temperatura? (Note que 5,0 atm é a pressão de calibre, dada pela diferença entre a pressão no pneu e a pressão atmosférica. Antes de encher, a pressão no pneu era 1,0 atm.) (b) O pneu é bombeado ao encher o cilindro de uma bomba de mão com ar a 1,0 atm e, em seguida, comprimindo o gás no cilindro, adiciona-se todo o ar da bomba ao ar do pneu. Se o volume da bomba for 33% do volume do pneu, qual é a pressão de calibre no pneu após três enchimentos com a bomba?

**5.176** Em 15 de outubro de 2009, um balão caseiro de hélio foi lançado e durante algum tempo as autoridades foram levadas a acreditar que um menino de 6 anos estava no balão. (Mais tarde, foi revelado que o incidente era uma fraude.) O balão viajou mais de 80 quilômetros e atingiu uma altura de 2100 metros. A forma e a largura do balão são mostradas na figura. Quanto peso este balão conseguiria elevar? (Um balão de hélio consegue levantar uma massa igual à diferença de peso entre a massa do ar que ele desloca e a massa de hélio que ele contém.) Este balão poderia realmente levantar um menino com 6 anos de idade?

6 m

## Respostas dos exercícios

**5.1** 0,986 atm. **5.2** 39,3 kPa. **5.3** 9,29 L. **5.4** 30,6 L. **5.5** $4,46 \times \times 10^3$ mmHg. **5.6** 0,68 atm. **5.7** 2,6 atm. **5.8** 13,1 g/L. **5.9** 44,1 g/mol. **5.10** $B_2H_6$. **5.11** 96,9 L. **5.12** 4,75 L. **5.13** 0,338 *M*. **5.14** $CH_4$: 1,29 atm; $C_2H_6$: 0,0657 atm; $C_3H_8$: 0,0181 atm. **5.15** 0,0653 g. **5.16** 321 m/s. **5.17** 146 g/mol. **5.18** 30,0 atm; 45,5 atm usando a equação dos gases ideais.

MISTÉRIO QUÍMICO

## Na ausência de oxigênio*

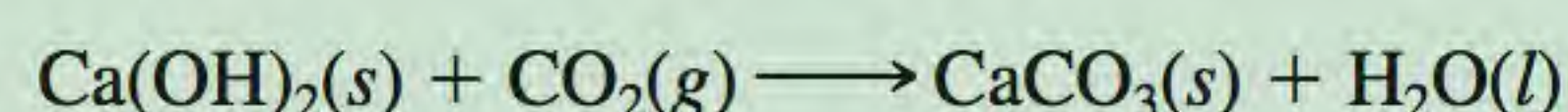
Em setembro de 1991, quatro homens e quatro mulheres entraram na maior ampola de vidro do mundo, conhecida por Biosfera II, para testar a ideia de que os seres humanos poderiam projetar e construir um ecossistema completamente autossuficiente, um modelo para uma futura colônia em outro planeta. A Biosfera II (a terra é considerada a Biosfera I) era um pequeno mundo de $4{,}047 \times 10^3$ m$^2$ de área, com floresta de chuva tropical, savana, pântano, deserto e uma fazenda de trabalho que pretendida ser inteiramente autossuficiente. Esta experiência original devia prolongar-se por 2 a 3 anos, mas imediatamente após a sua estreia o projeto estava em perigo.

Imediatamente após o encerramento da ampola, os sensores no seu interior mostraram que a concentração de oxigênio na atmosfera da Biosfera II tinha diminuído 21% (em volume) relativamente ao seu valor inicial, enquanto a quantidade de dióxido de carbono tinha aumentado 0,035% (em volume), ou 350 ppm (partes por milhão). O nível de oxigênio continuou a cair de modo alarmante, a uma taxa de aproximadamente 0,5% por mês, e o nível de dióxido de carbono continuou a aumentar, levando o grupo a recorrer a purificadores químicos alimentados por eletricidade, semelhantes aos dos submarinos, para remover $CO_2$ em excesso. Gradualmente, o nível de $CO_2$ se estabilizou em torno de 4000 ppm, o que, embora elevado, não é perigoso. Porém, a perda de oxigênio não parou. Por volta de janeiro de 1993 – 16 meses de experiência – a concentração de oxigênio tinha diminuído para 14%, valor equivalente à concentração de $O_2$ no ar a uma altitude de 4360 m. O grupo começou, então, a ter problemas na realização das tarefas normais. Para preservar a sua segurança, foi necessário bombear oxigênio puro para o interior da Biosfera II.

Com todas as plantas que se encontravam na Biosfera II, a produção de oxigênio devia ter sido maior devido à fotossíntese. Por que, então, a concentração de oxigênio tinha caído a um nível tão baixo? Uma pequena parte da perda foi considerada consequência de um tempo excepcionalmente nublado, que tinha retardado o crescimento das plantas. A hipótese de que o ferro do solo reagiria com o oxigênio, formando óxido de ferro(III) ou ferrugem, foi descartada, junto com outras explicações, por falta de provas. A hipótese mais plausível foi a de que os micróbios (microrganismos) usavam o oxigênio para metabolizar a matéria orgânica em excesso que tinha sido adicionada ao solo para facilitar o crescimento das plantas. E foi esse o caso.

A identificação da causa do consumo do oxigênio deu origem a outra questão. O metabolismo produz dióxido de carbono. Com base na quantidade de oxigênio consumida pelos micróbios, o nível do $CO_2$ devia ter sido 40 000 ppm, 10 vezes superior ao que foi medido. O que terá acontecido ao gás em excesso? Depois de descartar os vazamentos para o mundo exterior e as reações entre o $CO_2$ com os compostos no solo e na água, os cientistas verificaram que o concreto no interior da Biosfera II consumia grandes quantidades de $CO_2$!

O concreto é uma mistura de areia e cascalho aglutinada por uma mistura de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio é o ingrediente-chave no mistério do $CO_2$. O dióxido de carbono difunde-se na estrutura porosa do cimento, reagindo, então, com o hidróxido de cálcio, formando carbonato de cálcio e água:

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

Sob condições normais, esta reação é lenta. Mas as concentrações de $CO_2$ na Biosfera II eram muito mais elevadas do que o normal, de modo que a reação ocorreu muito mais

---

* Adaptado com autorização de "Biosphere II: Out of Oxygen", de Joe Alper, CHEM MATTERS, fevereiro, 1995, p. 8. Copyright 1995 American Chemical Society.

Vegetação da Biosfera II.

rapidamente. Na verdade, em apenas 2 anos, o $CaCO_3$ acumulou-se com uma profundidade de mais de 2 cm no concreto da Biosfera II. Cerca de 10 000 $m^2$ de concreto estavam ocultando 500 000 a 1 500 000 mols de $CO_2$.

A água produzida na reação entre o $Ca(OH)_2$ e o $CO_2$ originou outro problema: o $CO_2$ reage também com água formando ácido carbônico ($H_2CO_3$), e os íons hidrogênio produzidos pelo ácido desencadeiam a corrosão das barras de ferro de reforço no concreto, enfraquecendo desse modo a sua estrutura. Esta situação foi resolvida com a pintura de todas as superfícies do concreto com um revestimento impermeável.

Enquanto isso, a diminuição de oxigênio (e, portanto, o aumento de dióxido de carbono) tornou-se mais lenta, talvez porque houvesse agora menos matéria orgânica no solo e, também, porque a fotossíntese tenha sido impulsionada pela nova iluminação nas áreas agrícolas. O projeto foi terminado prematuramente e, em 1996, as instalações foram transformadas em um centro de educação e investigação em ciência. Em 2011, o projeto Biosfera passou a ser de responsabilidade da Universidade do Arizona.

A experiência da Biosfera II é um projeto interessante com o qual podemos aprender muito sobre a Terra e os seus habitantes. Ele mostrou-nos, entre outras coisas, como os ecossistemas da Terra são complexos e o quão difícil é imitar a natureza, mesmo em pequena escala.

## Questões químicas

1. Que solução você usaria em um purificador químico para remover o dióxido de carbono?
2. A fotossíntese converte o dióxido de carbono e a água em carboidratos e gás oxigênio, enquanto o metabolismo é o processo pelo qual os carboidratos reagem com oxigênio, formando dióxido de carbono e água. Escreva as equações para estes dois processos, usando a glicose ($C_6H_{12}O_6$) como representante dos carboidratos.
3. Por que a difusão do $O_2$ da Biosfera II para o mundo exterior não foi considerada uma causa possível para o consumo do oxigênio?
4. O ácido carbônico é um ácido diprótico. Escreva as equações químicas para a ionização do ácido na água.
5. Que fatores devem ser considerados na escolha de um planeta no qual se pretenda construir uma estrutura como a da Biosfera II?

# 6 Termoquímica

Um laser visível faz a análise de partículas formadas a partir da combustão do metano em uma chama.



## Neste capítulo

- Começamos estudando a natureza de vários tipos de energia que, em princípio, são interconversíveis. (**6.1**)
- Em seguida vamos enriquecer nosso vocabulário com a aprendizagem da termoquímica, o estudo das trocas de calor nas reações químicas. Vemos que a maioria das reações é endotérmica (absorve calor) ou exotérmica (libera calor). (**6.2**)
- Vamos ver que a termoquímica faz parte de um tópico mais amplo, denominado primeira lei da termodinâmica, que se baseia na lei da conservação da energia. Vemos que a variação da energia interna pode ser expressa em termos das mudanças de calor e de trabalho em um sistema. (**6.3**)
- Depois aprendemos um novo termo para energia, chamado entalpia, cuja mudança se aplica aos processos realizados sob condições de pressão constante. (**6.4**)
- Aprenderemos maneiras de medir o calor de uma reação, a calorimetria, e o significado de calor específico e de capacidade calorífica – as quantidades utilizadas no trabalho experimental. (**6.5**)
- Conhecer a entalpia padrão de formação dos reagentes e dos produtos permite calcular a entalpia de uma reação. Vamos analisar os modos de determinação destas quantidades, tanto pelo método direto dos elementos quanto pelo método indireto, baseado na lei de Hess da soma de calor. (**6.6**)
- Finalmente, vamos estudar as trocas de calor quando um soluto se dissolve em um solvente (calor de solução) e quando uma solução é diluída (calor de diluição). (**6.7**)

Cada reação química obedece a duas leis fundamentais: a lei da conservação da massa e a lei da conservação da energia. Discutimos a relação de massa entre reagentes e produtos de reação no Capítulo 3; aqui dedicaremos nossa atenção às variações de energia que ocorrem durante as reações químicas.

## 6.1 Natureza da energia e tipos de energia

"Energia" é um termo muito usado, mas representa um conceito um tanto abstrato. Por exemplo, quando nos sentimos cansados, podemos dizer que não temos energia; por outro lado, ouvimos falar da necessidade de encontrar alternativas para os recursos energéticos não renováveis. Ao contrário da matéria, a energia é conhecida pelos seus efeitos; ela não pode ser vista, tocada, cheirada ou pesada.

A ***energia*** é normalmente definida como *a capacidade de realizar trabalho*. No Capítulo 5 definimos trabalho como "força × deslocamento", mas veremos em breve que há outros tipos de trabalho. Todas as formas de energia são capazes de originar trabalho (isto é, de exercer uma força ao longo de uma distância), mas nem todas são igualmente relevantes para a química. A energia das marés, por exemplo, pode ser controlada para produzir trabalho útil, mas a relação entre as marés e a química é mínima. Os químicos definem ***trabalho*** *como a variação orientada de energia que resulta de um processo*. A energia cinética – a energia produzida por um objeto ao mover-se – é uma forma de energia com interesse especial para os químicos. Outras formas incluem energia radiante, energia térmica, energia química e energia potencial.

O conceito de energia cinética foi introduzido no Capítulo 5 (p. 202).

A ***energia radiante***, *ou energia solar*, provém do Sol e é a fonte de energia primária da Terra. A energia solar aquece a atmosfera e a superfície da Terra, estimula o crescimento da vegetação pelo processo conhecido como fotossíntese e influencia os padrões climáticos globais.

A ***energia térmica*** *é a energia associada ao movimento aleatório dos átomos e das moléculas*. Em geral, a energia térmica pode ser calculada a partir de medidas de temperatura. Quanto mais intenso for o movimento dos átomos e das moléculas em uma amostra de matéria, mais quente é a amostra e maior é a sua energia térmica. Contudo, precisamos distinguir cuidadosamente entre energia térmica e temperatura. Uma xícara de café a 70°C está a uma temperatura mais elevada do que uma banheira cheia de água quente a 40°C, mas há muito mais energia térmica armazenada na banheira porque a sua massa e o seu volume são muito maiores do que os da xícara de café e, portanto, tem mais moléculas de água e maior movimento molecular.

A ***energia química*** *é uma forma de energia armazenada nas unidades estruturais das substâncias químicas*; a sua quantidade é determinada pelo tipo e arranjo dos átomos na substância considerada. Quando as substâncias participam de reações químicas, a energia química é liberada, armazenada ou convertida em outras formas de energia.

A ***energia potencial*** *é a energia disponível como consequência da posição de um objeto*. Por exemplo, por causa de sua altitude, uma rocha no topo de um penhasco tem maior energia potencial e deve provocar mais salpicos ao cair na água do que uma rocha semelhante colocada no meio do penhasco. A energia química pode ser considerada uma forma de energia potencial porque está associada às posições relativas e aos arranjos dos átomos nas substâncias consideradas.

À medida que a água desce da barragem, a sua energia potencial é convertida em energia cinética. Esta energia é utilizada na geração de eletricidade e é chamada de energia hidrelétrica.

Todas as formas de energia podem ser interconvertidas (pelo menos, em princípio). Sentimo-nos quentes quando ficamos ao Sol porque sua energia radiante se transforma em energia térmica na nossa pele. Quando praticamos exercícios físicos, a energia química armazenada nos nossos corpos é usada para produzir energia cinética. Quando uma bola começa a rolar ladeira abaixo, a sua energia potencial é convertida em energia cinética. É possível, sem dúvida, dar

Esta fotografia em infravermelho mostra os locais onde a energia (calor) é liberada, na casa. Os tons de vermelho mais intensos denunciam as maiores perdas de energia.

muitos outros exemplos. Os cientistas chegaram à conclusão de que, embora assuma formas diferentes e interconversíveis, a energia não pode ser destruída nem criada. Quando uma forma de energia desaparece, outra forma (de igual grandeza) deve aparecer, e vice-versa. Este princípio é conhecido como ***lei da conservação da energia:*** *a quantidade total de energia no Universo permanece constante*.

## 6.2 Variações de energia em reações químicas

As variações de energia que ocorrem durante as reações químicas com frequência têm o mesmo interesse prático que as relações de massa discutidas no Capítulo 3. Por exemplo, as reações de combustão, que envolvem combustíveis como o gás natural e o petróleo, são realizadas na vida cotidiana mais pela energia térmica que liberam do que pelos seus produtos de combustão, a água e o dióxido de carbono.

Animação
Fluxo de calor

Quase todas as reações químicas absorvem ou produzem (liberam) energia, geralmente na forma de calor. É importante compreender a distinção entre energia térmica e calor. ***Calor*** *é a transferência de energia térmica entre dois corpos que estão a temperaturas diferentes*. Ou seja, falamos frequentemente em "fluxo de calor" de um objeto quente para um frio. Embora o termo "calor" implique transferência de energia, fala-se normalmente em "calor absorvido" ou "calor liberado" quando se descrevem as variações de energia que ocorrem em um processo. *O estudo das trocas de calor nas reações químicas* chama-se ***termoquímica.***

Quando o calor é absorvido ou liberado durante um processo, há conservação da energia, mas esta é transferida entre o sistema e a vizinhança.

Para analisar as variações de energia associadas às reações químicas, temos primeiro de definir ***sistema*** *como a parte específica do universo que nos interessa*. Para os químicos, um sistema inclui normalmente substâncias envolvidas em transformações químicas ou físicas. Por exemplo, em uma experiência de neutralização ácido-base, o sistema pode ser um copo contendo 50 mL de HCl ao qual se adicionaram 50 mL de NaOH. *O resto do universo fora do sistema designa-se por* ***vizinhança***.

Há três tipos de sistemas. Um ***sistema aberto*** *pode trocar massa e energia (normalmente na forma de calor) com a vizinhança*. Por exemplo, um sistema aberto pode consistir em uma certa quantidade de água dentro de um recipiente aberto, como mostrado na Figura 6.1(a). Se fecharmos o frasco, como na Figura 6.1(b), de modo que o vapor de água não possa sair do recipiente nem condensar-se dentro dele, criamos um ***sistema fechado*** que *permite transferência de energia (calor) mas não de massa*. Se colocarmos água em um recipiente totalmente isolado, construímos um ***sistema isolado*** que *não permite transferência de massa nem de energia*, como mostrado na Figura 6.1(c).

Vapor d'água
Calor
Calor
(a) (b) (c)

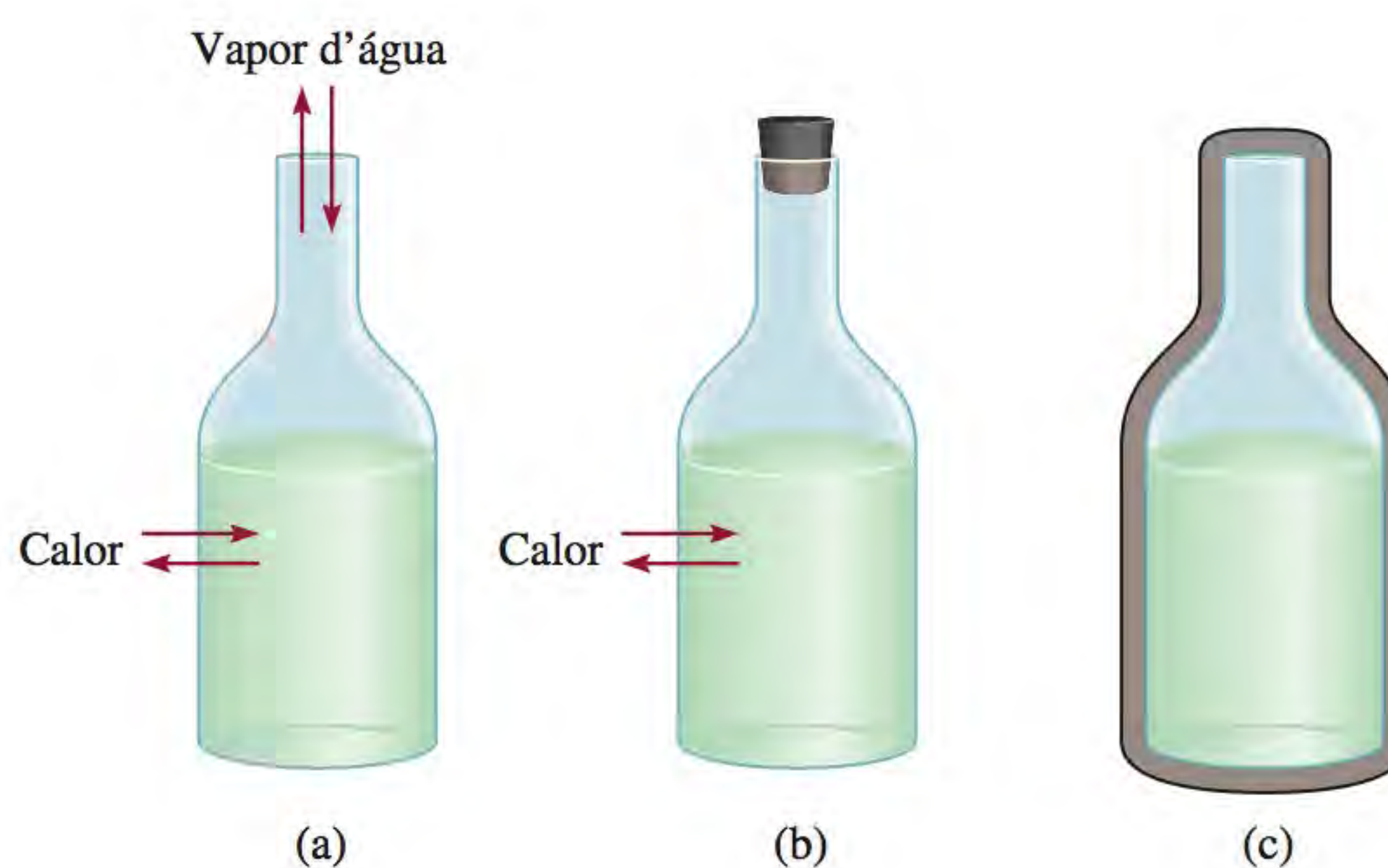
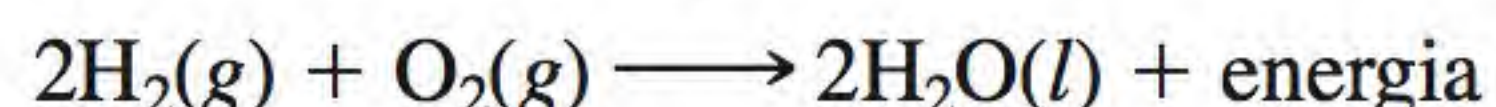



**Figura 6.1** Três sistemas representados por água dentro de um frasco: (a) um sistema aberto que admite transferência de massa e de energia; (b) um sistema fechado que admite transferência de energia, mas não de massa; (c) um sistema isolado que não admite transferência de massa nem de energia (aqui o frasco está envolvido por uma câmara de vácuo).

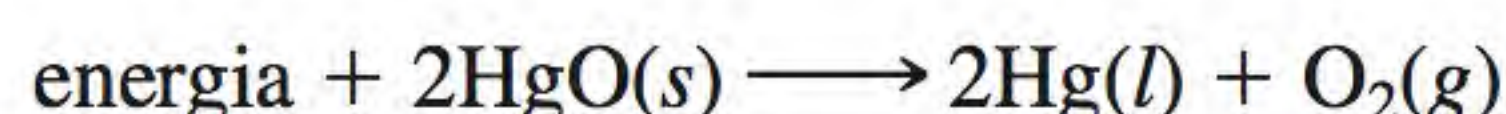
**Figura 6.2** O desastre do Hindenburg – um dirigível alemão cheio de hidrogênio gasoso foi destruído em um incêndio de grandes proporções em Lakehurst, Nova Jersey, em 1937.

A combustão do hidrogênio gasoso com oxigênio é uma das reações que libera quantidades apreciáveis de energia:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + \text{energia}$$

Neste caso, chamamos a mistura reacional (moléculas de hidrogênio, oxigênio e água) de *sistema* e o resto do universo de *vizinhança*. Uma vez que a energia não pode ser criada nem destruída, qualquer energia perdida pelo sistema deve ser adquirida pela vizinhança. Assim, o calor produzido no processo de combustão é transferido do sistema para a vizinhança. Esta reação é um exemplo de um ***processo exotérmico***, que é *qualquer processo que libere calor (isto é, onde haja transferência de energia térmica para o meio exterior)*. A Figura 6.3 (a) mostra a variação de energia para a combustão do hidrogênio gasoso.

**Exo-** provém da palavra grega que significa "para fora"; **endo-** significa "para dentro".

Considere, agora, outra reação, a decomposição do óxido de mercúrio(II) (HgO) a temperaturas elevadas:

$$\text{energia} + 2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$

Esta reação é um exemplo de um ***processo endotérmico***, *no qual tem de se fornecer calor ao sistema* (isto é, ao HgO) *a partir do meio exterior* [Figura 6.3(b)].

Por aquecimento, o HgO decompõe-se em Hg e $O_2$.

A partir da Figura 6.3 é possível ver que, nas reações exotérmicas, a energia total dos produtos é inferior à energia total dos reagentes. A diferença é o calor fornecido pelo sistema à vizinhança. Acontece exatamente o contrário nas reações endotérmicas: aqui, a diferença de energia entre os produtos e os reagentes é igual ao calor fornecido ao sistema pela vizinhança.

Energia
$2H_2(g) + O_2(g)$
Exotérmico:
calor liberado
pelo sistema
para a vizinhança
$2H_2O(l)$
(a)

Energia
$2Hg(l) + O_2(g)$
Endotérmico:
calor absorvido
da vizinhança
pelo sistema
$2HgO(s)$
(b)

**Figura 6.3** (a) Um processo exotérmico. (b) Um processo endotérmico. As escalas em (a) e (b) não são as mesmas, isto é, o calor liberado na formação de $H_2O$ a partir de $H_2$ e de $O_2$ não é igual ao calor absorvido na decomposição de HgO.

### Revisão de conceitos

Classifique cada um dos seguintes sistemas como aberto, fechado ou isolado.

(a) O leite mantido em uma garrafa térmica fechada.
(b) Um estudante lendo no seu quarto.
(c) O ar contido em uma bola de tênis.

## 6.3 Introdução à termodinâmica

A termoquímica faz parte de um tópico mais amplo chamado ***termodinâmica***, que é o *estudo científico da interconversão de calor e outras formas de energia.* As leis da termodinâmica orientam na compreensão da energética dos processos e da direção da sua evolução. Nesta seção vamos nos concentrar na primeira lei da termodinâmica, dando ênfase ao estudo da termoquímica. Continuaremos a nossa discussão de outros aspectos da termodinâmica no Capítulo 17.

Em termodinâmica, estudam-se as variações no ***estado de um sistema***, que é definido pelos *valores de todas as propriedades macroscópicas importantes*, por exemplo, composição, energia, temperatura, pressão e volume. Diz-se que energia, pressão, volume e temperatura são ***funções de estado*** – *propriedades determinadas pelo estado do sistema, independentemente do modo como ele foi atingido*. Em outras palavras, quando o estado de um sistema muda, a variação no valor de qualquer função de estado depende apenas do estado inicial e final do sistema e não do modo como a transformação ocorreu.

O estado de uma dada quantidade de gás é especificado pelo seu volume, pressão e temperatura. Considere 1 L de um gás a 2 atm e 300 K (estado inicial). Suponha que ocorre um processo à temperatura constante de modo que a pressão do gás diminui para 1 atm. De acordo com a lei de Boyle, o seu volume deve aumentar para 2 L. O estado final corresponde então a 1 atm, 300 K e 2 L. A variação de volume ($\Delta V$) é

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_f - V_i \\ &= 2\,\text{L} - 1\,\text{L} \\ &= 1\,\text{L}\end{aligned}$$

onde $V_i$ e $V_f$ são os volumes inicial e final, respectivamente. Independentemente do modo como se atinge o estado final (por exemplo, a pressão do gás pode ser primeiro aumentada e em seguida diminuída para 1 atm), a variação do volume é sempre 1 L. Assim, o volume de um gás é uma função de estado. De modo análogo, pode-se mostrar que a pressão e a temperatura são também funções de estado.

A energia é outra função de estado. Tomando a energia potencial como exemplo, verifica-se que o aumento da energia potencial gravitacional quando subimos de um certo ponto de partida até o cimo de uma montanha é sempre o mesmo, qualquer que seja a maneira como ali chegamos (Figura 6.4).

### Primeira lei da termodinâmica

A ***primeira lei da termodinâmica***, que se baseia no princípio da conservação de energia, estabelece *que a energia pode ser convertida de uma forma em outra, mas não pode ser criada ou destruída*[1]. Como sabemos que é realmente assim? Seria impossível provar a validade da primeira lei da termodinâmica se tivésse-

[1] Veja a nota de rodapé na página 40 (Capítulo 2) para a discussão da relação entre massa e energia nas reações químicas.

**Figura 6.4** O aumento de energia potencial gravitacional quando uma pessoa sobe uma montanha desde o sopé até o cume é independente do caminho percorrido.

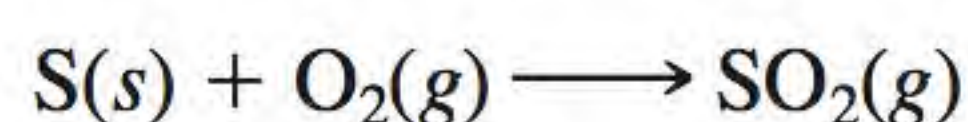
mos de determinar o conteúdo energético total do Universo. Até a determinação da energia total contida em 1 g de ferro, por exemplo, seria extremamente difícil. Felizmente, podemos testar a validade da primeira lei medindo apenas a *variação* da energia interna de um sistema, entre o seu *estado inicial* e o seu *estado final*, em um processo. A variação da energia interna $\Delta U$ é dada por

$$\Delta U = U_f - U_i$$

onde $U_i$ e $U_f$ são as energias internas do sistema nos estados inicial e final, respectivamente.

A energia interna do sistema tem dois componentes: a energia cinética e a energia potencial. A energia cinética está associada aos vários tipos de movimento molecular e ao movimento dos elétrons nas moléculas. A energia potencial é determinada pelas interações atrativas entre os elétrons e o núcleo e pelas interações repulsivas entre elétrons e entre núcleos nas moléculas, bem como pelas interações entre moléculas. É impossível fazer uma estimativa rigorosa de todas estas contribuições e, portanto, não podemos calcular a energia total de um sistema com exatidão. Por outro lado, podemos determinar experimentalmente as variações de energia.

Consideremos a reação entre um mol de enxofre e um mol de oxigênio gasoso para produzir um mol de dióxido de enxofre:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Neste caso, o nosso sistema é composto pelas moléculas dos reagentes S e $O_2$ (o estado inicial) e pelas moléculas do produto $SO_2$ (o estado final). Não conhecemos os valores da energia interna das moléculas dos reagentes nem das moléculas dos produtos, mas podemos medir com exatidão a *variação* do conteúdo energético, $\Delta U$, dado por

$$\begin{aligned} U &= U(\text{produto}) - U(\text{reagentes}) \\ &= \text{conteúdo energético de 1 mol } SO_2(g) - \text{conteúdo energético de [1 mol} \\ &\quad S(s) + 1 \text{ mol } O_2(g)] \end{aligned}$$

Ao entrar em combustão com o ar o enxofre forma $SO_2$.

Verifica-se que esta reação libera calor. Logo, a energia do produto é inferior à dos reagentes e $\Delta U$ é negativo.

Se interpretarmos a liberação de calor nesta reação como uma transformação da energia química contida nos reagentes em energia térmica, concluímos que a transferência de energia do sistema para a vizinhança não altera a energia total do universo. Isto é, a soma das variações de energia deve ser zero:

$$U_{\text{sist}} + U_{\text{viz}} = 0$$

ou

$$\Delta U_{\text{sist}} = -\Delta U_{\text{viz}}$$

onde os índices "sist" e "viz" indicam sistema e vizinhança, respectivamente. Portanto, se a energia de um sistema variar de $\Delta U_{\text{sist}}$, a variação da energia do

resto do Universo, ou seja, da vizinhança, deve ser igual em valor absoluto mas de sinal contrário ($-\Delta U_{viz}$); a energia ganha em um local deve ter sido perdida em outro local qualquer. Além disso, em virtude de a energia poder assumir várias formas, a energia perdida por um sistema pode ser ganha por outro sistema em uma forma diferente. Por exemplo, a energia liberada na combustão de petróleo em uma usina de energia pode, em última análise, ser usada nas nossas casas na forma de energia elétrica, calor, luz, etc.

Em química, normalmente estamos interessados nas variações associadas ao sistema (que pode ser um balão contendo reagentes e produtos) e não nas associadas à vizinhança. Portanto, uma forma mais útil da primeira lei é

Usam-se letras minúsculas (tal como *w* e *q*) para representar grandezas termodinâmicas que não são funções de estado.

Por conveniência, omitimos por vezes o termo "interno" quando discutimos a energia de um sistema.

$$\Delta U = q + w \qquad (6.1)$$

(Deixamos de usar o índice "sist" para simplificar.) A Equação (6.1) diz que a variação da energia interna $\Delta U$ de um sistema é a soma do calor $q$ trocado entre o sistema e a vizinhança com o trabalho $w$ realizado sobre o (ou pelo) sistema. As convenções de sinais para $q$ e $w$ são as seguintes: $q$ é positivo para um processo endotérmico e negativo para um processo exotérmico, e $w$ é positivo para o trabalho realizado sobre o sistema pela vizinhança e negativo para o trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança. Podemos comparar a primeira lei da termodinâmica a um balancete de energia, por analogia com um balancete bancário que faça conversão de moedas. Pode-se retirar ou depositar dinheiro em quaisquer outras moedas (como a variação da energia devido à troca de calor e ao trabalho realizado). Porém, o valor da conta bancária do cliente só depende do saldo, depois de efetuadas estas transações, e não da moeda utilizada.

A Equação (6.1) pode parecer abstrata, mas na verdade é muito lógica. Se um sistema perde calor para a vizinhança ou realiza trabalho sobre ele, devemos esperar que a sua energia interna diminua, dado que ambos os processos são consumidores de energia. Por esta razão, tanto $q$ como $w$ são negativos. Ao contrário, se houver adição de calor ao sistema ou se for realizado trabalho sobre ele, a energia interna do sistema deve aumentar. Neste caso, tanto $q$ como $w$ são positivos. A Tabela 6.1 resume as convenções de sinais para $q$ e $w$.

## Trabalho e calor

Agora vamos analisar mais detalhadamente a natureza do trabalho e do calor.

### Trabalho

Vimos que o trabalho pode ser definido como a força $F$ multiplicada pelo deslocamento $d$:

$$w = F \times d \qquad (6.2)$$

Em termodinâmica, o trabalho tem um significado mais amplo, que inclui o trabalho mecânico (por exemplo, um guindaste levantando uma barra de aço),

**Tabela 6.1** Convenções de sinais para o calor e o trabalho

| Processo | Sinal |
|---|---|
| Trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança | − |
| Trabalho realizado sobre o sistema pela vizinhança | + |
| Calor absorvido pelo sistema a partir da vizinhança (processo endotérmico) | + |
| Calor absorvido pela vizinhança a partir do sistema (processo exotérmico) | − |

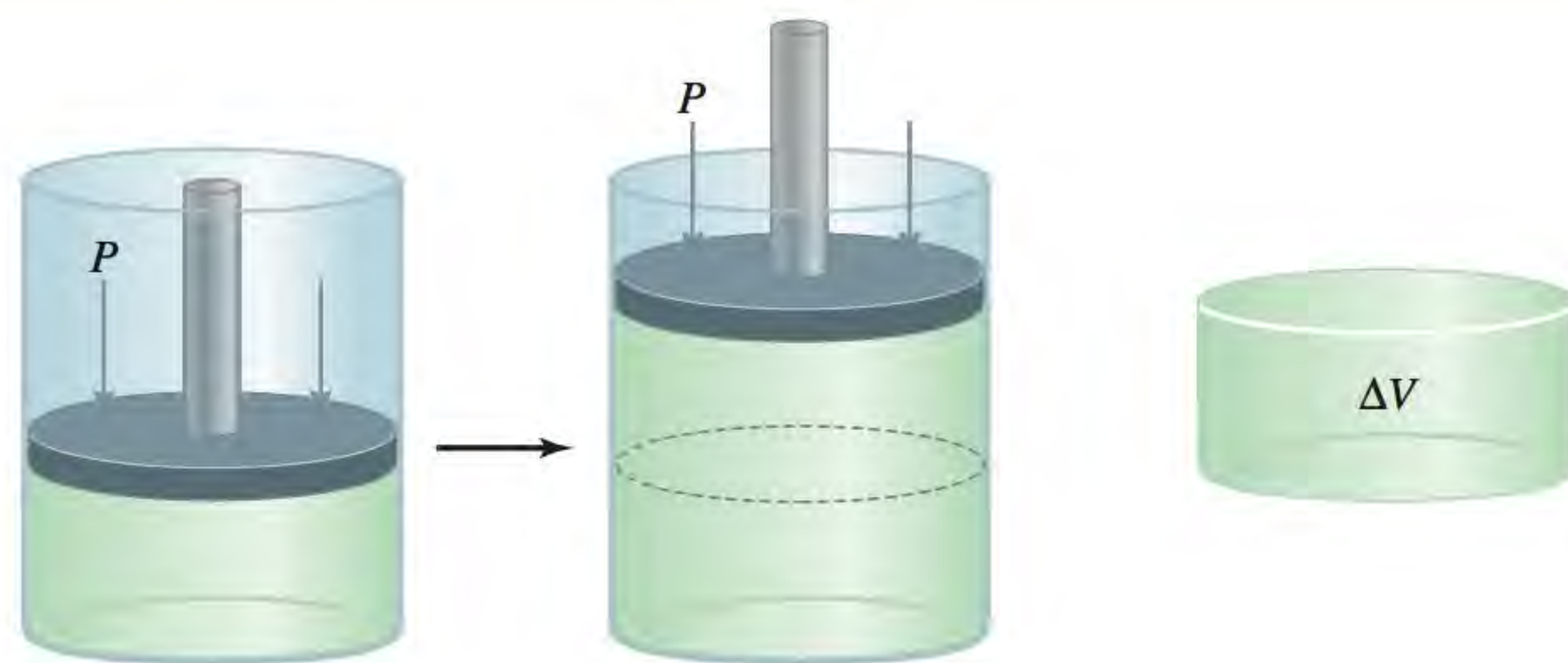



**Figura 6.5** Expansão de um gás contra uma pressão externa (como, por exemplo, a pressão atmosférica). O gás está num cilindro equipado com um êmbolo móvel e sem peso. O trabalho realizado é $-P\Delta V$. Como $\Delta V > 0$, o trabalho realizado é uma quantidade negativa.

trabalho elétrico (uma bateria fornecendo elétrons para acender a lâmpada de uma lanterna) e o trabalho de superfície (soprar uma bola de sabão). Nesta seção, vamos nos concentrar no trabalho mecânico; no Capítulo 18 discutiremos a natureza do trabalho elétrico.

Uma maneira de ilustrar o trabalho mecânico é por meio do estudo da expansão ou da compressão de um gás. Muitos processos químicos e biológicos envolvem alterações de volume dos gases. Respirar e exalar ar envolve a expansão e a contração de sacos minúsculos, chamados alvéolos, nos pulmões. Outro exemplo é o do motor de combustão interna de um automóvel. A expansão e a compressão sucessivas nos cilindros devido à combustão da mistura ar-gasolina fornece energia ao veículo. A Figura 6.5 mostra um gás em um cilindro equipado com um pistão móvel, sem peso nem fricção, a uma determinada temperatura, pressão e volume. À medida que o gás se expande, empurra o êmbolo para cima contra a pressão atmosférica constante $P$ que se opõe a ele. O trabalho realizado pelo gás sobre a vizinhança é

$$w = -P\Delta V \tag{6.3}$$

onde $\Delta V$, a variação de volume, é dada por $V_f - V_i$. O sinal de menos na Equação (6.3) tem em conta a convenção de sinais para $w$. Para a expansão do gás (trabalho realizado *pelo* sistema), $\Delta V > 0$, assim, $-P\Delta V$ é uma quantidade negativa. Para a compressão do gás (trabalho realizado *sobre* o sistema), $\Delta V < 0$, e $-P\Delta V$ é uma quantidade positiva.

A Equação (6.3) foi deduzida considerando que o produto pressão × volume pode ser expresso como (força/aérea) × volume, isto é,

$$P \times V = \underbrace{\frac{F}{d^2}}_{\text{pressão}} \times \underbrace{d^3}_{\text{volume}} = F \times d = w$$

onde $F$ é a força a ser vencida e $d$ tem as dimensões de comprimento, $d^2$ tem as dimensões de área e $d^3$ tem as dimensões de volume. Portanto, o produto da pressão pelo volume é igual à força vezes o deslocamento, ou seja, o trabalho. Pode ver-se que para um dado aumento no volume (isto é, para um certo valor de $\Delta V$), o trabalho realizado depende do valor da pressão externa $P$ que se opõe a ele. Se $P$ for zero (isto é, se o gás se expandir contra o vácuo), o trabalho realizado também deve ser zero. Se $P$ tiver um valor positivo, diferente de zero, então o trabalho realizado é dado por $-P\Delta V$.

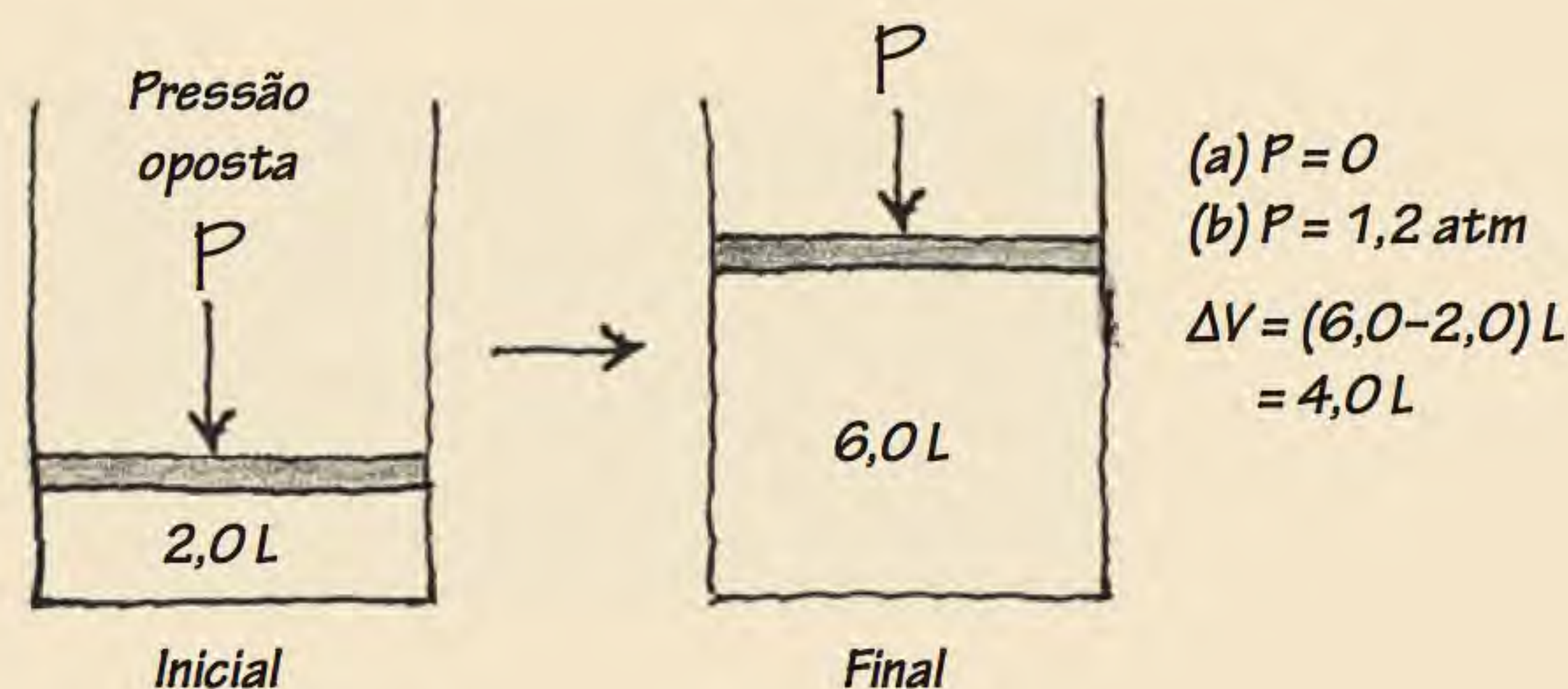
De acordo com a Equação (6.3), as unidades para o trabalho realizado por ou sobre um gás são litro × atmosfera. Para representar o trabalho realizado em joules, que é uma unidade mais conhecida, usa-se o fator de conversão (ver Apêndice 2).

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101{,}3 \text{ J}$$

## Exemplo 6.1

O volume de um gás aumenta de 2,0 L para 6,0 L à temperatura constante. Calcule o trabalho realizado pelo gás se ele se expandir (a) contra o vácuo e (b) contra uma pressão constante de 1,2 atm.

***Estratégia*** Neste caso, é útil fazer um pequeno esquema da situação:

Pressão oposta
P
2,0 L
Inicial
P
6,0 L
Final
(a) P = 0
(b) P = 1,2 atm
ΔV = (6,0−2,0) L
= 4,0 L

O trabalho realizado durante a expansão do gás é igual ao produto da pressão externa (oposta) pela variação de volume. Qual é o fator de conversão entre L · atm e J?

***Resolução***

(a) Uma vez que a pressão externa é zero, não é realizado trabalho durante a expansão

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(0)(6{,}0 - 2{,}0)\ \mathrm{L} \\ &= 0 \end{aligned}$$

(b) A pressão externa (oposta) é 1,2 atm, logo,

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(1{,}2\ \mathrm{atm})(6{,}0 - 2{,}0)\ \mathrm{L} \\ &= -4{,}8\ \mathrm{L \cdot atm} \end{aligned}$$

Para converter a resposta em joules, escrevemos

$$\begin{aligned} w &= -4{,}8\ \mathrm{L \cdot atm} \times \frac{101{,}3\ \mathrm{J}}{1\ \mathrm{L \cdot atm}} \\ &= -4{,}9 \times 10^2\ \mathrm{J} \end{aligned}$$

***Verificação*** Dado que se trata da expansão de um gás (o trabalho é realizado pelo sistema sobre a vizinhança), o trabalho efetuado tem sinal negativo.

**Problemas semelhantes: 6.15, 6.16.**

***Exercício*** Um gás expande-se de 264 mL para 971 mL à temperatura constante. Calcule o trabalho realizado (em joules) pelo gás se este se expandir (a) no vácuo e (b) contra uma pressão constante de 4,00 atm.

**Dado que a temperatura se mantém constante, pode-se usar a lei de Boyle para mostrar que a pressão final é a mesma em (a) e (b).**

O Exemplo 6.1 mostra que o trabalho não é uma função de estado. Embora os estados inicial e final sejam os mesmos em (a) e (b), o trabalho realizado é diferente porque as pressões externas (opostas) são diferentes. *Não podemos escrever* $\Delta w = w_f - w_i$ para uma transformação. O trabalho realizado não depende só do estado inicial e do estado final, mas também do modo como a transformação ocorreu.

## Calor

O outro componente da energia interna é o calor, $q$. Tal como o trabalho, o calor não é uma função de estado. Por exemplo, são necessários 4184 J de energia para elevar a temperatura de 100 g de água de 20°C para 30°C. Esta energia pode ser adquirida (a) diretamente como energia calorífica fornecida por um bico de Bunsen, sem realizar trabalho sobre a água, (b) realizando trabalho sobre a água sem adicionar energia calorífica (por exemplo, agitando a água com um ímã), ou (c) por meio de qualquer combinação dos procedimentos descritos em (a) e (b). Esta demonstração simples mostra que o calor associado com um dado processo, como o trabalho, depende de como o processo é realizado. É importante notar que, independentemente do procedimento utilizado, a variação da energia interna do sistema, $\Delta U$, depende da soma de $(q + w)$. Se a alteração do caminho a partir do estado inicial para o estado final aumentar o valor de $q$, então o valor de $w$ diminuirá na mesma quantidade e vice-versa, de modo que $\Delta U$ permanecerá inalterado.

Em resumo, o calor e o trabalho não são funções de estado porque não são propriedades de um sistema. Eles manifestam-se apenas no decorrer de um dado processo (durante uma transformação). Assim, os seus valores dependem do caminho percorrido pelo sistema durante a transformação, variando de acordo com ele.

## Exemplo 6.2

O trabalho realizado quando um gás é comprimido em um cilindro conforme o mostrado na Figura 6.5 é 462 J. Durante este processo, há transferência de 128 J na forma de calor do gás para a vizinhança. Calcule a variação de energia para este processo.

***Estratégia*** Na compressão, realiza-se trabalho sobre o gás, assim, qual é o sinal de $w$? O calor é liberado pelo gás para a vizinhança. Este processo é endotérmico ou exotérmico? Qual é o sinal de $q$?

***Resolução*** Para calcular a variação de energia do gás, necessitamos da Equação (6.1). O trabalho de compressão é positivo e $q$ é negativo porque calor é liberado pelo gás. Portanto, temos

$$\begin{aligned}\Delta U &= q + w \\ &= -128 \text{ J} + 462 \text{ J} \\ &= 334 \text{ J}\end{aligned}$$

Consequentemente, a energia do gás aumenta 334 J.

Problemas semelhantes: 6.17, 6.18.

***Exercício*** Um gás expande-se e realiza um trabalho $P$-$V$ de 279 J sobre a vizinhança. Ao mesmo tempo, ele absorve 216 J de calor a partir da vizinhança. Qual é a variação de energia do sistema?

### *Revisão de conceitos*

Colocam-se dois gases ideais à mesma temperatura e pressão em dois recipientes com volume igual. Um recipiente tem volume fixo, enquanto o outro é um cilindro equipado com um pistão móvel sem peso, como o mostrado na Figura 6.5. Inicialmente, as pressões dos gases são iguais à pressão atmosférica externa. Em seguida, os gases são aquecidos com um bico de Bunsen. Quais são os sinais de $q$ e de $w$ dos gases sob estas condições?

QUÍMICA EM AÇÃO

## Produzir neve e encher um pneu de bicicleta

Muitos fenômenos da vida cotidiana podem ser explicados pela primeira lei da termodinâmica. Vamos discutir aqui dois exemplos que interessam aos amantes da vida ao ar livre.

### Produzir neve

Se você é um esquiador inveterado, provavelmente já esquiou em neve artificial. Como se produz este material em quantidade suficiente para satisfazer as necessidades dos esquiadores em dias sem neve? O segredo de fazer neve está na equação $\Delta U = q + w$. Uma máquina de fazer neve contém uma mistura de ar comprimido e vapor de água a cerca de 20 atm. Por causa da grande diferença de pressão entre o reservatório e a atmosfera exterior, quando a mistura se espalha na atmosfera, ela expande-se tão rapidamente que, em boa aproximação, não há trocas de calor entre o sistema (ar e água) e a vizinhança, isto é, $q = 0$. (Em termodinâmica, diz-se que esse processo é *adiabático*.) Então, podemos escrever

$$\Delta U = q + w = w$$

Em virtude de o sistema fazer trabalho sobre a vizinhança, $w$ é uma quantidade negativa e há uma diminuição da energia do sistema.

A energia cinética faz parte da energia total do sistema. Na Seção 5.7 vimos que a energia cinética de um gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta [Equação (5.15)]. Logo, a variação da energia $\Delta U$ é dada por

$$\Delta U = C\Delta T$$

onde $C$ é a constante de proporcionalidade. Dado que $\Delta U$ é negativa, $\Delta T$ também deve ser negativa e é este resfriamento (ou diminuição da energia cinética das moléculas da água) que é responsável pela formação da neve. Embora seja necessário apenas água para formar neve, a presença de ar, que também esfria na expansão, ajuda a baixar a temperatura do vapor de água.

### Encher um pneu de bicicleta

Se você alguma vez já encheu um pneu de uma bicicleta com uma bomba, provavelmente verificou que o corpo da válvula aquece. Este fenômeno também é explicado pela primeira lei da termodinâmica. A ação da bomba consiste em comprimir o ar que existe dentro dela própria e dentro do pneu. O processo é suficientemente rápido para ser tratado como aproximadamente adiabático, de modo que $q = 0$ e $\Delta U = w$. Como neste caso o trabalho é efetuado sobre o gás (que está sendo comprimido), $w$ é positivo e há um aumento na energia. Então a temperatura do sistema também aumenta de acordo com a equação

$$\Delta U = C\Delta T$$

Máquina de fazer neve em funcionamento.

## 6.4 Entalpia das reações químicas

A próxima etapa consiste em verificar como a primeira lei da termodinâmica pode ser aplicada a processos que ocorrem sob condições diferentes. Especificamente, consideramos duas situações encontradas comumente em laboratório: uma na qual o volume do sistema é mantido constante e outra em que a pressão aplicada no sistema é mantida constante.

Não se esqueça de que $w = -P\Delta V$.

Se uma reação química ocorrer a volume constante, então $\Delta V = 0$, e nesta transformação não será realizado trabalho *P-V*. Da Equação (6.1), obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta U &= q - P\Delta V \\ &= q_v \end{aligned} \tag{6.4}$$

Adicionamos o índice "*v*" para lembrar que este é um processo a volume constante. À primeira vista, esta igualdade parece estranha, porque mostramos anteriormente que $q$ não é uma função do estado. O processo ocorre sob condições de volume constante, porém, o calor trocado só pode ter um valor específico, que é igual a $\Delta U$.

## Entalpia

As condições de volume constante são frequentemente inconvenientes e, por vezes, impossíveis de se conseguir. A maioria das reações ocorre sob condições de pressão constante (geralmente à pressão atmosférica). Se tal reação ocorrer com aumento do número de mols de um gás, então o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança (expansão). Isso resulta do fato de o gás formado ter de empurrar o ar da vizinhança para poder integrar-se na atmosfera. Inversamente, se forem consumidas mais moléculas do gás do que as produzidas, é realizado trabalho pela vizinhança sobre o sistema (compressão). Finalmente, não se realiza trabalho se não ocorrer variação no número de mols dos gases ao passar-se dos reagentes aos produtos.

Em geral, para um processo à pressão constante, escrevemos:

$$\begin{aligned} \Delta U &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V \end{aligned}$$

ou

$$q_p = \Delta U + P\Delta V \tag{6.5}$$

onde o índice "*p*" representa a condição de pressão constante.

Introduzimos agora uma nova função termodinâmica de um sistema designada por ***entalpia*** (***H***), que é definida pela equação

$$H = U + PV \tag{6.6}$$

onde $U$ é a energia interna do sistema e $P$ e $V$ são a pressão e o volume do sistema, respectivamente. Dado que $U$ e $PV$ têm unidades de energia, a entalpia também tem unidades de energia. Além disso, $U$, $P$ e $V$ são todas funções do estado, isto é, as variações em $(U + PV)$ só dependem do estados inicial e final. Consequentemente, a variação em $H$, ou seja, $\Delta H$, também só depende dos estados inicial e final. Portanto, $H$ é uma função do estado.

Para qualquer processo, a variação da entalpia, de acordo com a Equação (6.6), é dada por

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{6.7}$$

Se a pressão for constante, então

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{6.8}$$

Comparando a Equação (6.8) com a Equação (6.5), vemos que, para um processo à pressão constante, $q_p = \Delta H$. Mais uma vez, embora $q$ não seja uma função de estado, o calor transferido à pressão constante é igual a $\Delta H$ porque o "caminho" está definido, logo, só pode ter um valor específico.

Na Seção 6.5 serão discutidos diferentes modos de medir o calor transferido a volume constante e à pressão constante.

Temos agora duas quantidades, $\Delta U$ e $\Delta H$, que podem ser associadas a uma reação química. Se a reação ocorrer sob condições de volume constante, então o calor transferido, $q_v$, é igual a $\Delta U$. Por outro lado, quando a reação é realizada à pressão constante, o calor transferido, $q_p$, é igual a $\Delta H$.

## Entalpia de reações

Uma vez que a maior parte das reações são processos que ocorrem à pressão constante, podemos igualar o calor transferido nestes casos à variação da entalpia. Para qualquer reação do tipo

$$\text{reagentes} \longrightarrow \text{produtos}$$

definimos a variação na entalpia, designada por ***entalpia de reação***, $\Delta H_{reac}$, como *a diferença entre as entalpias dos produtos e as entalpias dos reagentes*:

Geralmente omite-se o índice "reac" e escrevemos apenas $\Delta H$ para as variações de entalpia das reações.

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes}) \qquad (6.9)$$

A entalpia da reação pode ser positiva ou negativa, dependendo do processo. Para um processo endotérmico (é absorvido calor pelo sistema a partir da vizinhança), $\Delta H$ é positivo (isto é, $\Delta H > 0$). Para um processo exotérmico (é liberado calor pelo sistema para a vizinhança), $\Delta H$ é negativo (isto é, $\Delta H < 0$).

Esta analogia pressupõe que a conta bancária nunca ficará com saldo negativo. A entalpia de uma substância *não pode* ser negativa.

Uma analogia para a variação da entalpia é a variação do saldo no extrato da conta bancária de um cliente. Suponha que o saldo inicial é €100. Depois de uma transação (depósito ou retirada), a variação do saldo do banco, $\Delta X$, é dada por

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

onde $X$ representa o saldo bancário. Se for efetuado um depósito de \$80 na conta do cliente, então $\Delta X = \$180 - \$100 = \$80$. Isto corresponde a uma reação endotérmica. (O saldo aumenta e a entalpia do sistema também.) Por outro lado, uma retirada de \$60 significa $\Delta X = \$40 - \$100 = -\$60$. O sinal negativo de $\Delta X$ significa que o saldo diminuiu. Da mesma forma, um valor negativo de $\Delta H$ reflete uma diminuição na entalpia do sistema como consequência de um processo exotérmico. A diferença entre esta analogia e a Equação (6.9) é que enquanto se sabe sempre o saldo bancário exato, não há um processo que permita conhecer os valores absolutos das entalpias dos produtos e dos reagentes. Na prática, apenas podemos medir a *diferença* entre os seus valores.

Apliquemos agora a ideia das variações de entalpia a dois processos correntes, o primeiro envolvendo uma transformação física, e o segundo, uma transformação química.

## Equações termoquímicas

O gelo funde, originando água líquida, a 0°C e à pressão de 1 atm. Experimentalmente, sabe-se que por mol de gelo convertido em água nestas condições são absorvidos pelo sistema (gelo) 6,01 quilojoules (kJ) de energia térmica. Dado que a pressão é constante, o calor transferido é igual à variação da entalpia, $\Delta H$. Além disso, trata-se de um processo endotérmico, como era esperado pela variação da energia absorvida pelo gelo ao fundir [Figura 6.6(a)]. Consequentemente, $\Delta H$ é uma quantidade positiva. A equação para esta transformação física é

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ/mol}$$

Para simplificar usamos "por mol" em vez de "por mol da reação" para $\Delta H$ nas equações termoquímicas.

Nas unidades de $\Delta H$, "por mol" significa que se trata da variação de entalpia *por mol da reação (ou do processo) tal como está escrita*, isto é, quando 1 mol de gelo é convertido em 1 mol de água líquida.

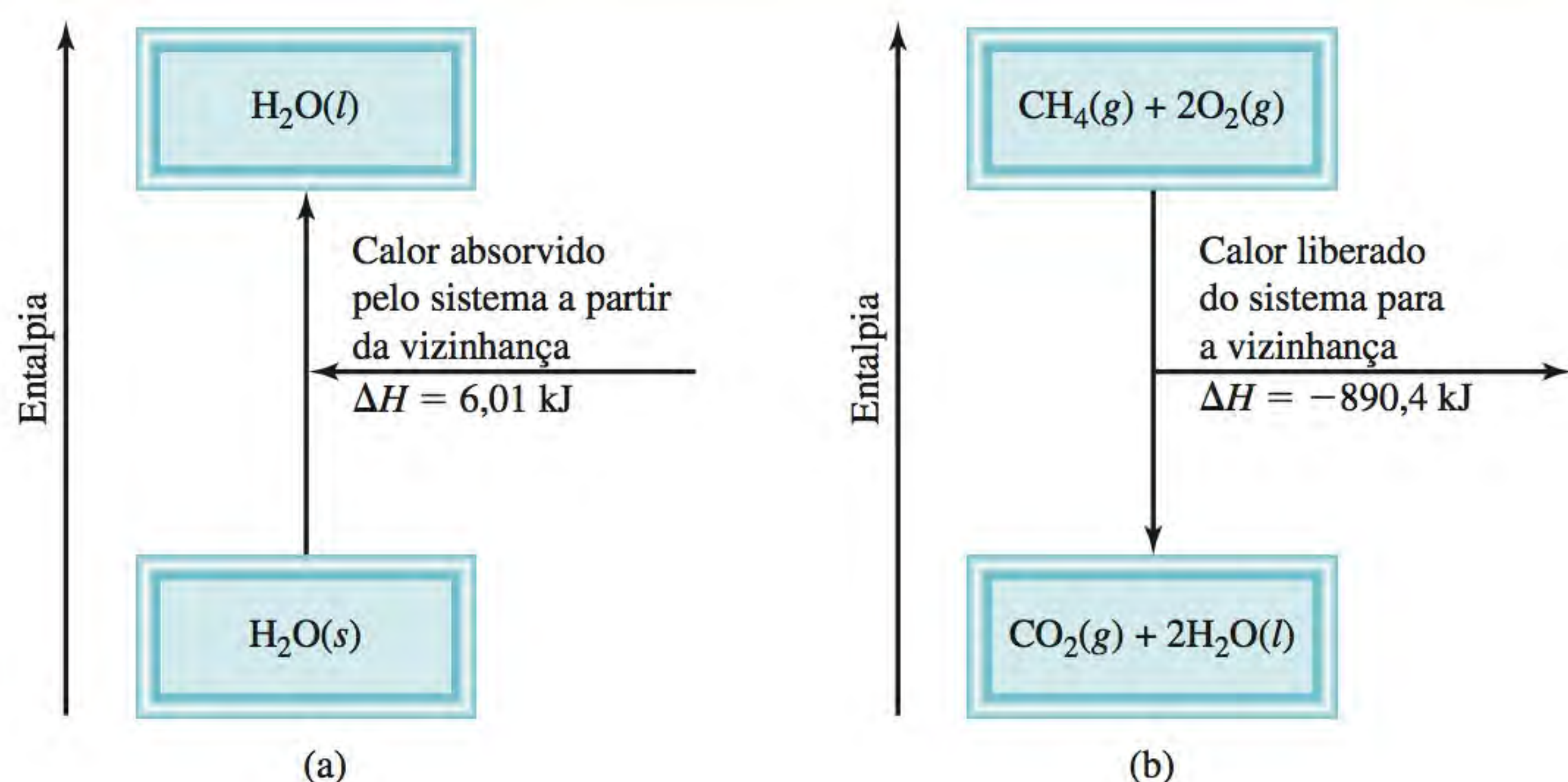



**Figura 6.6** (a) A fusão de 1 mol de gelo a 0°C (processo endotérmico) origina um aumento de 6,01 kJ na entalpia do sistema. (b) A combustão de 1 mol de metano em oxigênio (processo exotérmico) origina uma diminuição de 890,4 kJ na entalpia do sistema. As partes (a) e (b) não estão na mesma escala.

Como outro exemplo, considere a combustão do metano ($CH_4$), o componente principal do gás natural:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

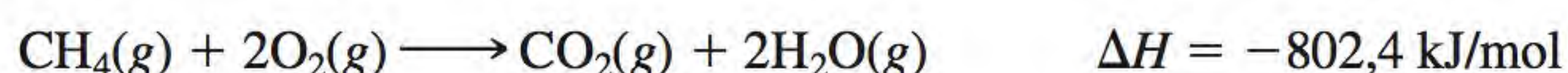
Por experiência, sabemos que a combustão do gás natural origina liberação de calor para a vizinhança, por isso é um processo exotérmico. À pressão constante, esta transferência de calor é igual à variação de entalpia e $\Delta H$ deve ter sinal negativo [(Figura 6.6(b)]. Mais uma vez, a unidade "por mol" da reação indica que quando 1 mol de $CH_4$ reage com 2 mols de $O_2$ para produzir 1 mol de $CO_2$ e 2 mols de $H_2O$ líquida, são liberados 890,4 kJ de energia calorífica para a vizinhança. É importante não se esquecer de que o valor $\Delta H$ não se refere a um reagente ou produto específico, mas apenas indica que o valor citado de $\Delta H$ se refere a todas as espécies na reação em quantidades molares. Assim, pode-se criar os seguintes fatores de conversão:

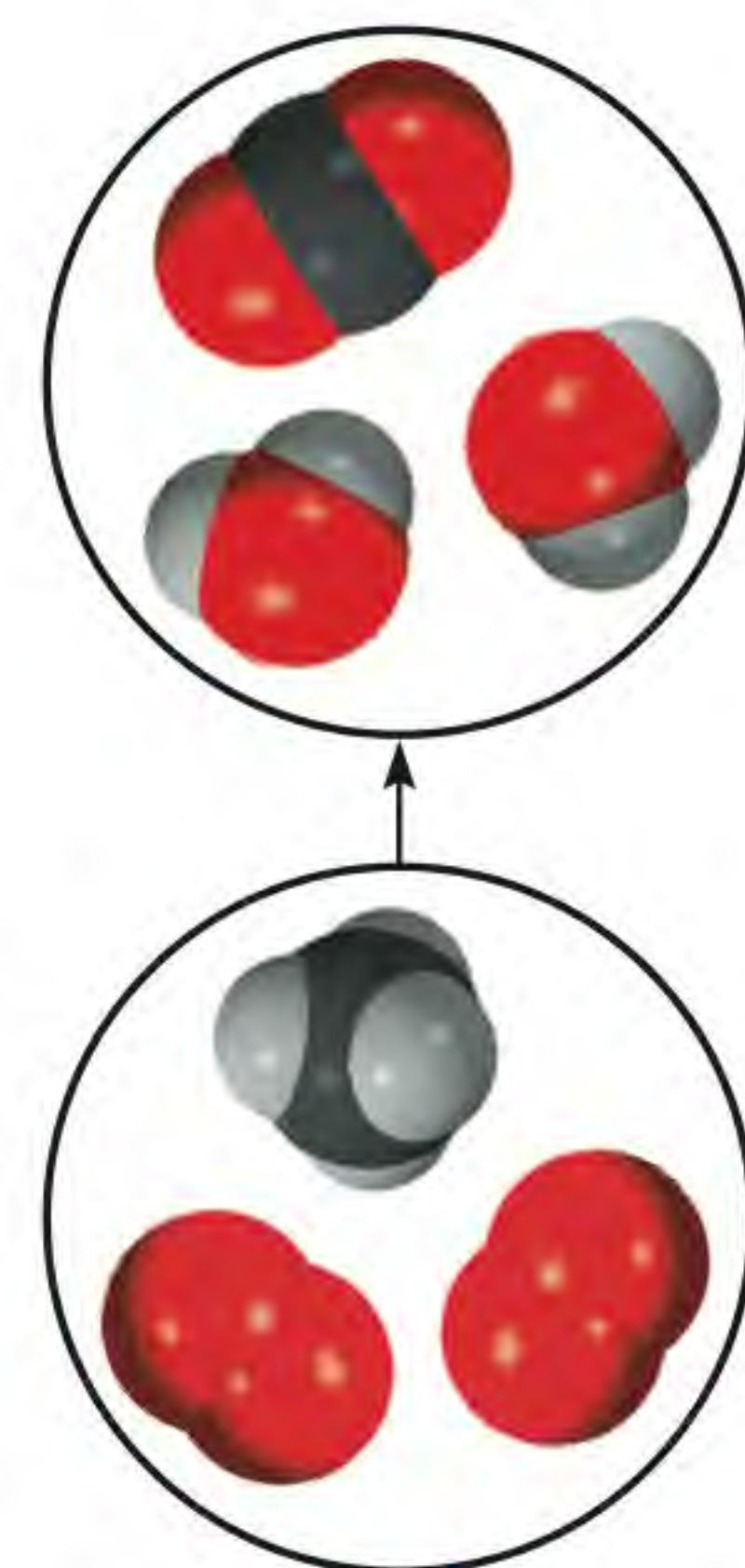
$$\frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CH_4} \qquad \frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } O_2} \qquad \frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CO_2} \qquad \frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } H_2O}$$

Expressar $\Delta H$ em unidades de kJ/mol (em vez de apenas kJ) está em conformidade com a convenção padrão; o mérito será visível quando continuarmos o nosso estudo da termodinâmica no Capítulo 17.

As equações para a fusão do gelo e para a combustão do metano são exemplos de ***equações termoquímicas***, que *mostram as variações da entalpia assim como as relações de massa*. É essencial apresentar uma equação já equilibrada ao citar a variação da entalpia de uma reação. Os seguintes pontos são úteis na escrita e na interpretação das equações termoquímicas:

1. Ao escrever equações termoquímicas, devemos sempre especificar os estados físicos de todos os reagentes e produtos, porque isso ajuda a determinar as variações reais de entalpia. Por exemplo, na equação da combustão do metano, se colocarmos vapor de água em vez de água líquida como um dos produtos,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -802{,}4 \text{ kJ/mol}$$

a variação de entalpia é $-802{,}4$ kJ em vez de $-890{,}4$ kJ porque são necessários 88,0 kJ para converter 2 mols de água líquida em vapor de água, isto é,

$$2H_2(l) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H = 88{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Combustão do gás metano em um bico de Bunsen.

2. Se multiplicarmos ambos os membros de uma equação termoquímica por um fator *n*, então $\Delta H$ também deve variar pelo mesmo fator. Voltando à fusão do gelo,

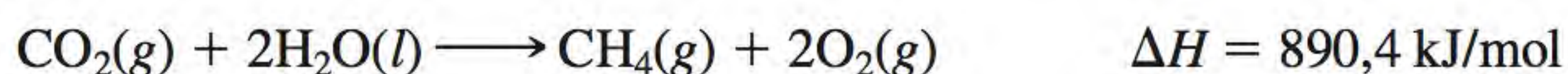
$$H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ/mol}$$

Se multiplicarmos todos os termos da equação por 2, isto é, se atribuirmos $n = 2$, então

$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = 2(6{,}01 \text{ kJ/mol}) = 12{,}0 \text{ kJ/mol}$$

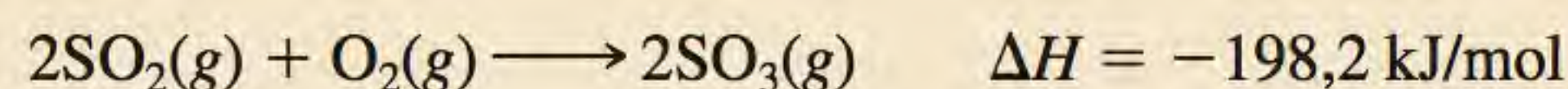
3. Quando invertemos uma equação, mudamos os papéis dos reagentes e dos produtos. Consequentemente, o valor de $\Delta H$ para a equação permanece o mesmo, mas o seu sinal muda. Por exemplo, se uma reação consumir energia térmica da vizinhança (isto é, se for endotérmica), então a reação inversa deve liberar energia térmica para a vizinhança (isto é, deve ser exotérmica) e a expressão da variação da entalpia também deve mudar de sinal. Assim, invertendo a equação da fusão do gelo e da combustão do metano, as equações termoquímicas tornam-se

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H = -6{,}01 \text{ kJ/mol}$$

$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \qquad \Delta H = 890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

e o que era um processo endotérmico transforma-se em exotérmico, e vice-versa.

## Exemplo 6.3

Dada a equação termoquímica

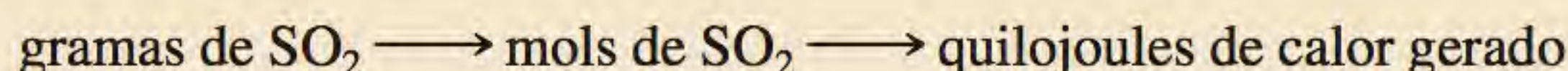
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -198{,}2 \text{ kJ/mol}$$

calcule o calor liberado quando 87,9 g de $SO_2$ (massa molar = 64,07 g/mol) se convertem em $SO_3$.

***Estratégia*** A equação termoquímica mostra que na combustão de cada 2 mols de $SO_2$ se liberam 198,2 kJ de calor (note o sinal negativo). Consequentemente, o fator de conversão é

$$\frac{-198{,}2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } SO_2}$$

Quantos mols de $SO_2$ há em 87,9 g deste composto? Qual é o fator de conversão entre gramas e mols?

***Resolução*** Primeiro calculamos o número de mols de $SO_2$ em 87,9 g do composto e determinamos, então, quantos quilojoules são produzidos pela reação exotérmica. A sequência de conversões é a seguinte:

$$\text{gramas de } SO_2 \longrightarrow \text{mols de } SO_2 \longrightarrow \text{quilojoules de calor gerado}$$

Assim, a variação de entalpia desta reação é dada por

$$\Delta H = 87{,}9 \cancel{\text{g } SO_2} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } SO_2}}{64{,}07 \cancel{\text{g } SO_2}} \times \frac{-198{,}2 \text{ kJ}}{2 \cancel{\text{mol } SO_2}} = -136 \text{ kJ}$$

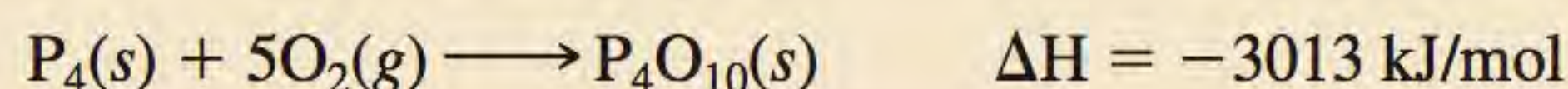
e o calor liberado para a vizinhança é 136 kJ.

Não se esqueça de que o $\Delta H$ de uma reação pode ser positivo ou negativo, mas o calor liberado ou absorvido é *sempre* uma quantidade positiva. As palavras "liberado" e "absorvido" indicam a direção da transferência de calor, portanto, não é necessário qualquer sinal.

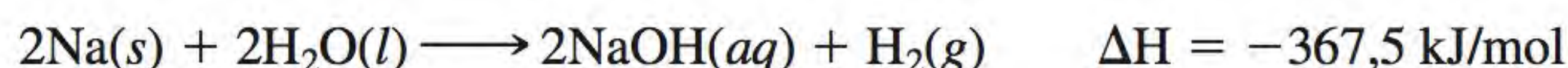
***Verificação*** Uma vez que 87,9 g é menor do que o dobro da massa molar de $SO_2$ ($2 \times 64{,}07$ g), conforme mostrado na equação termoquímica anterior, é de se esperar que o calor liberado seja menor do que 198,2 kJ.

***Exercício*** Calcule a quantidade de calor liberada durante a combustão de 266 g de fósforo branco ($P_4$) de acordo com a equação

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \qquad \Delta H = -3013 \text{ kJ/mol}$$

**Problema semelhante: 6.26.**

## Comparação de $\Delta H$ com $\Delta U$

Qual é a relação entre $\Delta H$ e $\Delta U$ para um dado processo? Para descobri-la, vamos considerar a reação entre o sódio metálico e a água:

$$2\text{Na}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{NaOH}(aq) + \text{H}_2(g) \qquad \Delta H = -367{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Esta equação termoquímica diz que, quando dois mols de sódio reagem com um excesso de água, são liberados 367,5 kJ de calor. Note que um dos produtos da reação é hidrogênio gasoso, que deve empurrar o ar para se integrar na atmosfera. Como consequência, alguma da energia produzida pela reação é usada para realizar o trabalho de empurrar um volume de ar ($\Delta V$) contra a pressão atmosférica ($P$) (Figura 6.7). Para calcular a variação da energia interna, rearranjamos a Equação (6.8) como segue:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Sódio reagindo com água para formar hidrogênio gasoso.

Se considerarmos que a temperatura é 25°C e ignorarmos a pequena variação no volume da solução, podemos mostrar que o volume de 1 mol de $H_2$ gasoso, a 1,0 atm e 298 K, é 24,5 L, de modo que $-P\Delta V = -24{,}5 \text{ L} \times \text{atm}$ ou $-2{,}5$ kJ. Finalmente,

**Lembre-se de que 1 L · atm = 101,3 J.**

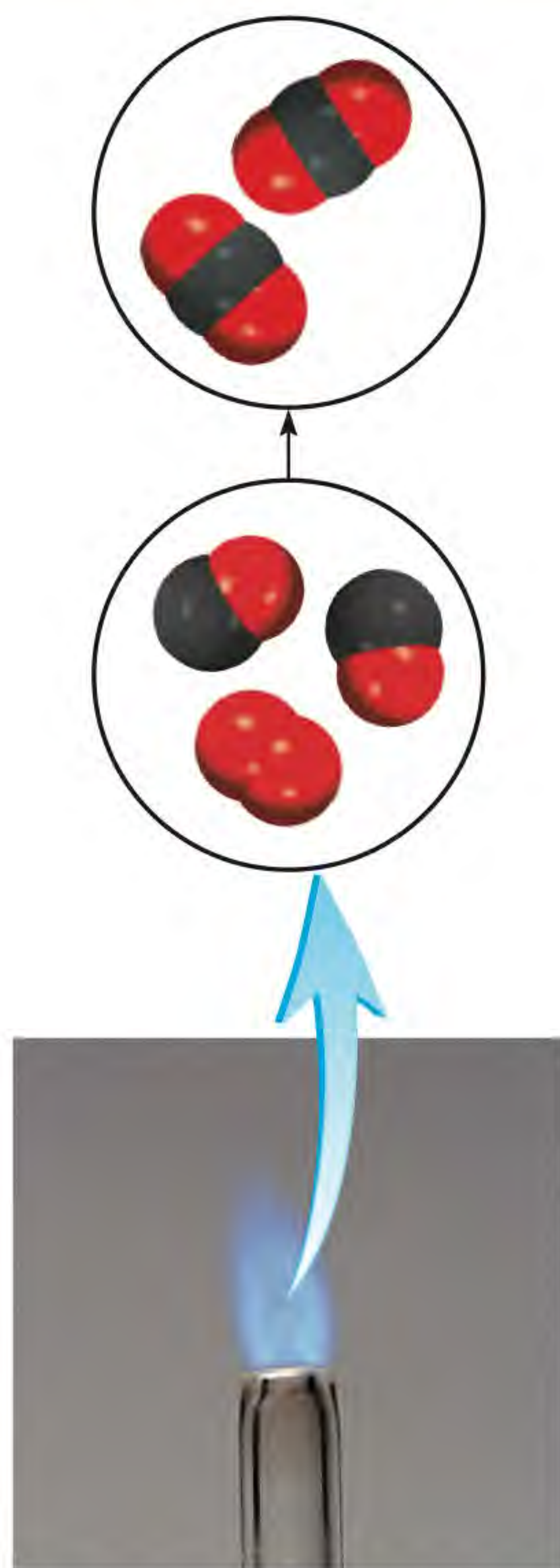
$$\begin{aligned}\Delta U &= -367{,}5 \text{ kJ/mol} - 2{,}5 \text{ kJ/mol}\\ &= -370{,}0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Este cálculo mostra que $\Delta U$ e $\Delta H$ são aproximadamente os mesmos. A razão pela qual o valor de $\Delta H$ é menor do que o de $\Delta U$ é que alguma da energia interna liberada é usada para realizar o trabalho de expansão do gás, liberando menos calor. Para as reações que não envolvem gases, $\Delta V$ é geralmente muito pequeno e, por isso, $\Delta U$ é praticamente igual a $\Delta H$.

**Para reações cujo resultado não implica alteração do número de mols dos gases ao passar-se dos reagentes aos produtos [por exemplo, $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$], $\Delta U = \Delta H$.**

Outro modo de calcular a variação da energia interna de uma reação na fase gasosa é pressupor o comportamento de gás ideal e a temperatura constante. Neste caso,

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(PV)\\ &= \Delta H - \Delta(nRT)\\ &= \Delta H - RT\Delta n \qquad (6.10)\end{aligned}$$

**Figura 6.7** (a) Um béquer com água no interior de um cilindro munido de um êmbolo móvel. A pressão no interior é igual à pressão atmosférica. (b) Quando o metal sódio reage com a água, o gás hidrogênio empurra o êmbolo para cima (realizando trabalho sobre a vizinhança do sistema) até que a pressão no interior seja novamente igual à do exterior.

A combustão do monóxido de carbono no ar origina a formação de dióxido de carbono.

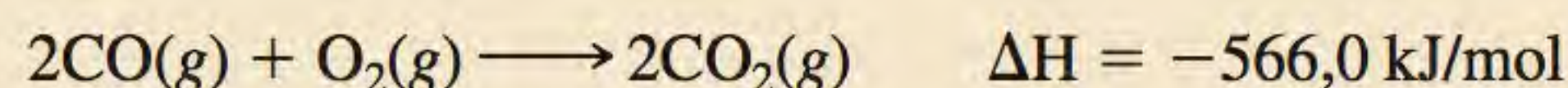
Problema semelhante: 6.27.

onde $\Delta n$ é definido como

$$\Delta n = \text{número de mols dos produtos gasosos} - \text{número de mols dos reagentes gasosos}$$

## Exemplo 6.4

Calcule a variação da energia interna quando 2 mols de CO são convertidos em 2 mols de $CO_2$ a 1 atm e 25°C:

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -566{,}0 \text{ kJ/mol}$$

***Estratégia*** É dada a variação de entalpia, $\Delta H$, para a reação e é pedido o cálculo da variação da energia interna, $\Delta U$. Então, necessitamos da Equação (6.10). Qual é a variação do número de mols dos gases? $\Delta H$ é fornecido em quilojoules, então, que unidades devemos usar para $R$?

***Resolução*** Da equação química, vemos que 3 mols dos gases são convertidos para 2 mols de gases, de modo que

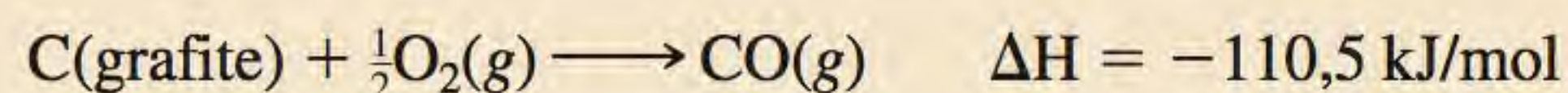
$$\begin{aligned} n &= \text{número de mols do produto gasoso} - \text{número de mols dos reagentes gasosos} \\ &= 2 - 3 \\ &= -1 \end{aligned}$$

Substituindo $R = 8{,}314$ J/K · mol e $T = 298$ K na Equação (6.10), escrevemos

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - RT\Delta n \\ &= -566{,}0 \text{ kJ/mol} - (8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right)(298 \text{ K})(-1) \\ &= -563{,}5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

***Verificação*** Sabendo que o sistema reacional gasoso sofre uma compressão (3 mols para 2 mols), é aceitável $\Delta H > \Delta U$, em valor absoluto?

***Exercício*** Qual é o valor de $\Delta U$ para a formação de 1 mol de CO a 1 atm e 25°C?

$$C(\text{grafite}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110{,}5 \text{ kJ/mol}$$

### Revisão de conceitos

Qual dos seguintes processos à pressão constante apresenta a menor diferença entre $\Delta U$ e $\Delta H$?

(a) água $\longrightarrow$ vapor de água
(b) água $\longrightarrow$ gelo
(c) gelo $\longrightarrow$ vapor de água

## 6.5 Calorimetria

Em laboratório, as variações de calor nos processos físicos e químicos são medidas com um *calorímetro*, um recipiente fechado projetado para este fim. Como a nossa discussão sobre ***calorimetria***, isto é, a *medida das quantidades de calor trocadas*, depende da compreensão de conceitos como calor específico e capacidade calorífica, vamos começar considerando estas grandezas.

## Calor específico e capacidade calorífica

O ***calor específico* (*c*)** *de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de um grama da substância* e é medido em J/g · °C. A ***capacidade calorífica* (*C*)** *de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de uma dada quantidade da substância* e é medida em J/°C. O calor específico é uma propriedade intensiva enquanto a capacidade calorífica é uma propriedade extensiva. A relação entre a capacidade calorífica e o calor específico de uma substância é

$$C = mc \qquad (6.11)$$

onde $m$ é a massa da substância em gramas. Por exemplo, o calor específico da água é 4,184 J/g · °C e a capacidade calorífica de 60,0 g de água é

$$(60{,}0\ \text{g})\ (4{,}184\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C}) = 251\ \text{J/}^\circ\text{C}$$

A Tabela 6.2 mostra o calor específico de algumas substâncias comuns.

Se soubermos o calor específico e a massa de uma substância, então a variação da temperatura da amostra ($\Delta t$) indica-nos a quantidade de calor ($q$) que foi absorvida ou liberada em um determinado processo. A equação para calcular a quantidade de calor é a seguinte:

$$q = mc\Delta t \qquad (6.12)$$

$$q = C\Delta t \qquad (6.13)$$

onde $\Delta t$ é a variação de temperatura:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

A convenção de sinais para $q$ é a mesma que a da variação de entalpia: $q$ é positivo para processos endotérmicos e negativo para processos exotérmicos.

**Tabela 6.2** Calores específicos de algumas substâncias

| Substância | Calor específico (J/g · °C) |
|---|---|
| Al | 0,900 |
| Au | 0,129 |
| C (grafite) | 0,720 |
| C (diamante) | 0,502 |
| Cu | 0,385 |
| Fe | 0,444 |
| Hg | 0,139 |
| Pb | 0,158 |
| $H_2O$ | 4,184 |
| $C_2H_5OH$ (etanol) | 2,46 |

## Exemplo 6.5

Uma amostra de 466 g de água é aquecida de 8,50°C a 74,60°C. Calcule a quantidade de calor (em quilojoules) absorvida pela água.

***Estratégia*** Sabemos a quantidade e o calor específico da água. Com estas informações e com a variação de temperatura, conseguimos calcular a quantidade de calor absorvida.

***Resolução*** Usando a Equação (6.12), escrevemos

$$\begin{aligned} q &= mc\Delta t \\ &= (466\ \text{g})(4{,}184\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(74{,}60^\circ\text{C} - 8{,}50^\circ\text{C}) \\ &= 1{,}29 \times 10^5\ \text{J} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}} \\ &= 129\ \text{kJ} \end{aligned}$$

***Verificação*** As unidades g e °C são simplificadas e ficamos com kJ, a unidade desejada. O calor tem sinal positivo, dado que é absorvido pela água.

***Exercício*** Uma barra de ferro de massa igual a 869 g é resfriada de 94°C até 5°C. Calcule o calor que o metal libera (em quilojoules).

Problema semelhante: 6.33.

## Calorimetria a volume constante

**"Volume constante" refere-se ao volume do recipiente, que não varia durante a reação. Note que o recipiente que contém a amostra fica intacto depois da medição. A designação "calorímetro de bomba" está relacionada com a natureza explosiva da reação (em pequena escala) na presença de excesso de oxigênio.**

O calor de combustão é geralmente medido colocando uma massa conhecida do composto dentro de um reservatório de aço, chamado *calorímetro de bomba a volume constante*, que se enche com oxigênio até a pressão aproximada de 30 atm. A bomba é imersa em uma quantidade conhecida de água, conforme mostrado na Figura 6.8. A ignição da amostra é feita eletricamente e o calor produzido pela combustão pode ser calculado com precisão ao se registrar a subida da temperatura da água. O calor liberado pela amostra é absorvido pela água e pelo calorímetro. O calorímetro de bomba é projetado de modo que se possa admitir, com segurança, que não há perdas de calor (ou massa) para a vizinhança durante o tempo de medida. Portanto, podemos considerar que o calorímetro de bomba e a água onde está submerso constituem um sistema isolado. Como não há calor entrando nem saindo do sistema durante o processo, a troca de calor do sistema ($q_{sistema}$) deve ser zero e podemos escrever

$$\begin{aligned} q_{sistema} &= q_{cal} + q_{reac} \\ &= 0 \end{aligned} \qquad (6.14)$$

onde $q_{cal}$ e $q_{reac}$ são os calores absorvido pelo calorímetro e liberado pela reação, respectivamente. Então

$$q_{reac} = -q_{cal} \qquad (6.15)$$

**Note que $C_{cal}$ abrange tanto a bomba do calorímetro como a água que a rodeia.**

Para calcular a quantidade $q_{cal}$, devemos conhecer a capacidade do calorímetro ($C_{cal}$) e o aumento da temperatura, que é dado por

$$q_{cal} = C_{cal}\Delta t \qquad (6.16)$$

A quantidade $C_{cal}$ é calibrada pela combustão de uma substância com um calor de combustão cujo valor se conhece com acurácia. Por exemplo, sabe-se que

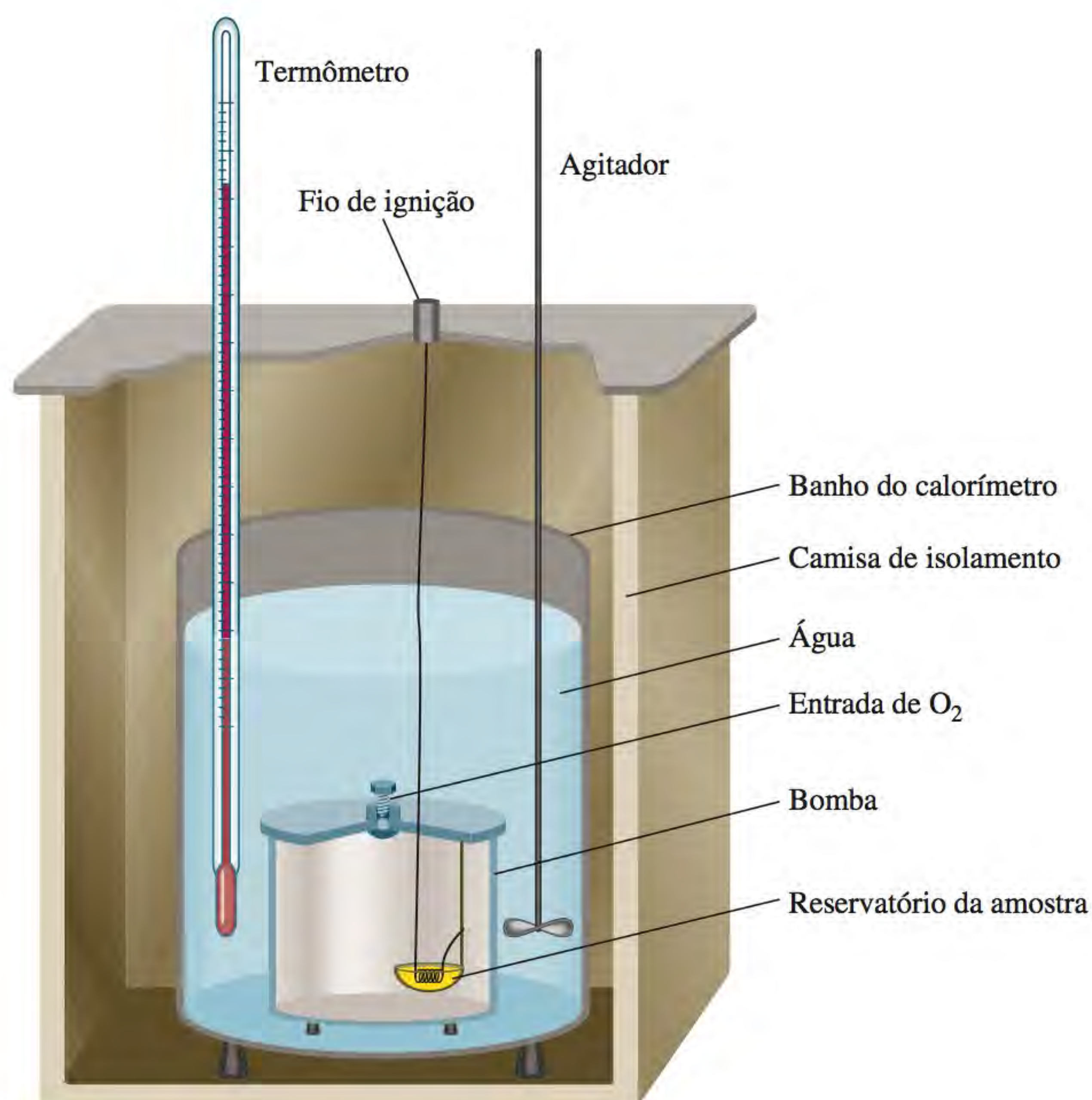



**Figura 6.8** Calorímetro de bomba a volume constante. Enche-se o calorímetro com oxigênio antes de ser colocado no banho. É feita a ignição elétrica da amostra e o calor produzido pela reação é determinado rigorosamente pela medida da elevação da temperatura da quantidade conhecida de água que rodeia a bomba do calorímetro.

a combustão de 1 g de ácido benzoico ($C_6H_5COOH$) libera 26,42 kJ de calor. Se o aumento de temperatura for de 4,673°C, então a capacidade calorífica do calorímetro é dada por

$$C_{cal} = \frac{q_{cal}}{\Delta t} = \frac{26{,}42\ \text{kJ}}{4{,}673°\text{C}} = 5{,}654\ \text{kJ/°C}$$

Repare que, apesar de a reação de combustão ser exotérmica, $q_{cal}$ é uma quantidade positiva porque representa o calor absorvido pelo calorímetro.

Após a determinação de $C_{cal}$, o calorímetro pode ser usado para medir o calor de combustão de outras substâncias.

Note que, como as reações em um calorímetro de bomba ocorrem, geralmente, a volume constante, e não à pressão constante, as trocas de calor *não* correspondem à variação de entalpia $\Delta H$ (ver Seção 6.4). É possível corrigir as variações de calor medidas de modo que correspondam aos valores de $\Delta H$, mas as correções são um tanto pequenas, assim, não trataremos delas aqui. Finalmente, é interessante notar que o conteúdo energético dos alimentos e dos combustíveis (normalmente expresso em calorias, sendo 1 cal = 4,184 J) é medido com calorímetros de volume constante.

## Exemplo 6.6

Fez-se a combustão de 1,435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) – uma substância de odor acre usada como repelente de traças – em um calorímetro de bomba a volume constante. Consequentemente, a temperatura da água elevou-se de 20,28°C até 25,95°C. Se a capacidade calorífica do calorímetro mais a água que o rodeia for 10,17 kJ/°C, calcule o calor de combustão do naftaleno em uma base molar, isto é, determine o calor molar de combustão.

$C_{10}H_8$

***Estratégia*** Sabendo a sua capacidade calorífica e a elevação de temperatura, como calcular o calor absorvido pelo calorímetro? Que quantidade de calor foi liberada pela combustão de 1,435 g de naftaleno? Qual é o fator de conversão entre gramas e mols de naftaleno?

***Resolução*** O calor que a bomba do calorímetro e a água absorvem é igual ao produto da capacidade calorífica pela variação de temperatura. Da Equação (6.16), supondo que não há perda de calor para a vizinhança, escrevemos

$$\begin{aligned} q_{cal} &= C_{cal}\Delta t \\ &= (10{,}17\ \text{kJ/°C})(25{,}95°\text{C} - 20{,}28°\text{C}) \\ &= 57{,}66\ \text{kJ} \end{aligned}$$

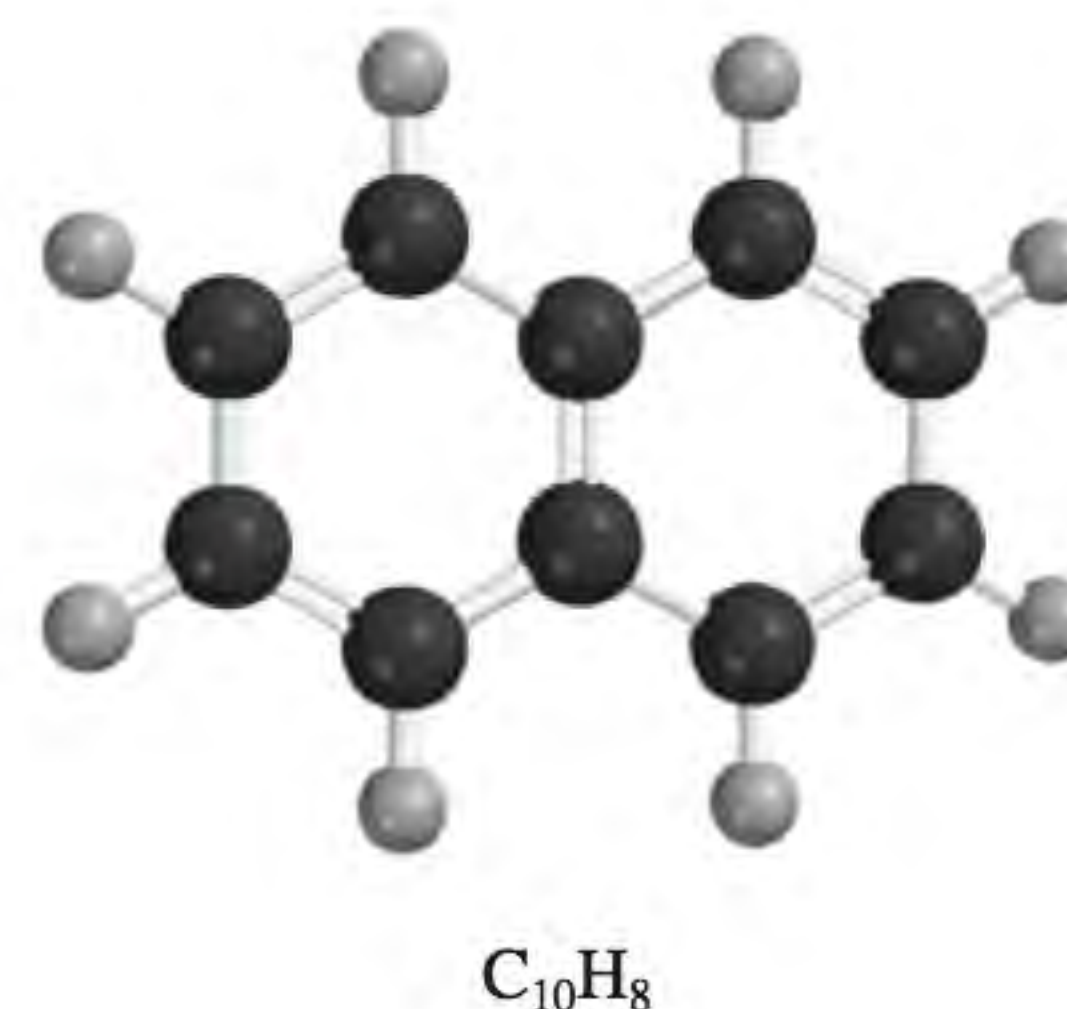
Porque $q_{sist} = q_{cal} + q_{reac} = 0$, $q_{cal} = -q_{reac}$. A troca de calor na reação é $-57{,}66$ kJ. Este é o calor liberado pela combustão de 1,435 g de $C_{10}H_8$, portanto, podemos escrever o fator de conversão como

$$\frac{-57{,}66\ \text{kJ}}{1{,}435\ \text{g}\ C_{10}H_8}$$

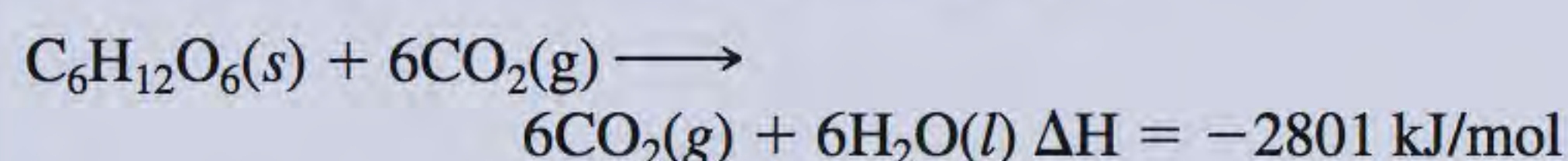
A massa molar do naftaleno é 128,2 g, então o calor de combustão de 1 mol de naftaleno é

$$\begin{aligned} \text{calor molar de combustão} &= \frac{-57{,}66\ \text{kJ}}{1{,}435\ \cancel{\text{g}\ C_{10}H_8}} \times \frac{128{,}2\ \cancel{\text{g}\ C_{10}H_8}}{1\ \text{mol}\ C_{10}H_8} \\ &= -5{,}151 \times 10^3\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

(*Continua*)

QUÍMICA EM AÇÃO

## Células adiposas brancas, células adiposas marrons e uma cura potencial para a obesidade

Os alimentos que ingerimos são decompostos ou metabolizados em uma série de etapas reacionais por um grupo de moléculas biológicas complexas chamadas enzimas. A maior parte da energia liberada em cada etapa é utilizada no crescimento e funcionamento do nosso corpo. Um aspecto interessante do metabolismo é que a variação total de energia é a mesma que na combustão. Por exemplo, a variação total de entalpia para a conversão de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em dióxido de carbono e água é a mesma, quer a substância sofra a combustão no ar, quer seja digerida no nosso corpo:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6CO_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \quad \Delta H = -2801 \text{ kJ/mol}$$

O conteúdo energético dos alimentos é geralmente medido em calorias. A *caloria* (*cal*) é uma unidade de energia que não pertence ao sistema internacional (SI), mas que é equivalente a 4,184 J:

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J}$$

Em nutrição, porém, a caloria a que nos referimos (muitas vezes designada por “grande caloria”) é, normalmente, igual à *quilocaloria*, isto é,

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 4184 \text{ J}$$

O calorímetro de bomba descrito na Seção 6.5 é ideal para medir o conteúdo energético ou valor calórico dos alimentos (ver tabela).

O excesso de energia retirado dos alimentos é armazenado no corpo sob a forma de gorduras. As gorduras são um grupo de compostos orgânicos (triésteres de glicerol e ácidos graxos) que são solúveis em solventes orgânicos, mas são insolúveis em água. Existem dois tipos de células de gordura, as células adiposas brancas (CAB) e as células adiposas marrons (CAM). A CAB armazena energia para ser utilizada quando as funções do organismo necessitam dela, e acumula-se sob a pele e em torno dos órgãos, amolecendo e isolando o corpo. As pessoas obesas têm uma grande quantidade de CABem seus corpos. Por outro lado, a CAM contém uma elevada concentração de mitocôndrias – subunidades especializadas que residem dentro das células. O principal papel da CAM é a metabolização das moléculas de gordura, gerando calor. O seu nome deriva do fato de as mitocôndrias conterem ferro, dando assim uma cor castanho-avermelhada ao tecido. A CAM é encontrada nas crianças, mas acreditava-se que grande parte desaparecia na idade adulta.

No entanto, em 2009 foram realizados vários estudos que demonstraram que os adultos também dispõem de CAM metabolicamente ativas. Em uma experiência, foram feitos exames PET/CT (Tomografia por emissão de pósitrons/Tomografia computadorizada) em 24 homens expostos ao frio e à temperatura ambiente. Os exames revelaram que as baixas

**Valores calóricos de alguns alimentos**

| Substâncias | $\Delta H_{combustão}$ (kJ/g) |
|---|---|
| Maçã | −2 |
| Carne bovina | −8 |
| Cerveja | −1,5 |
| Pão | −11 |
| Manteiga | −34 |
| Queijo | −18 |
| Ovos | −6 |
| Leite | −3 |
| Batatas | −3 |

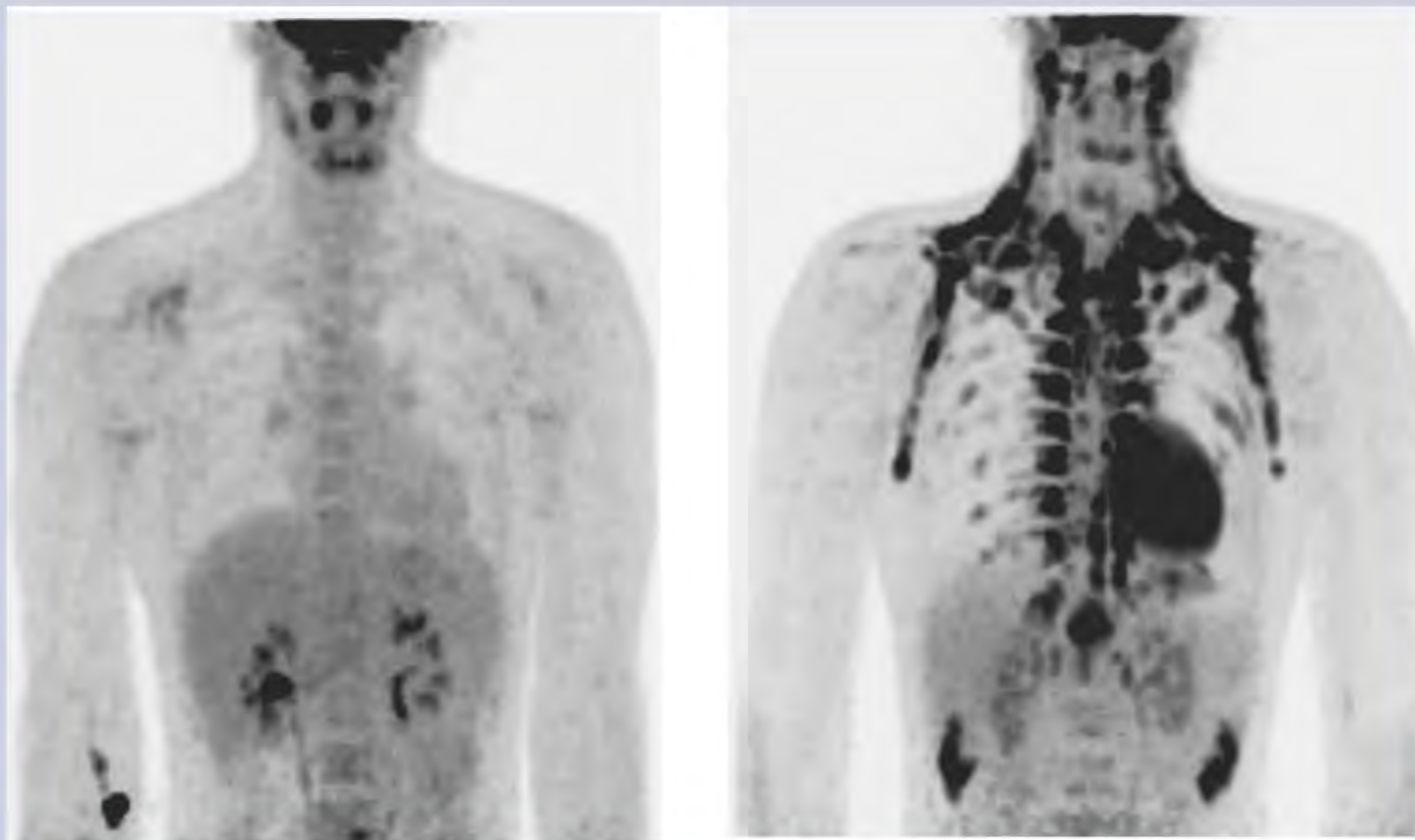
(*Continuação*)

***Verificação*** Sabendo que a reação de combustão é exotérmica e que a massa molar do naftaleno é muito maior que 1,4 g, a resposta é aceitável? Nas condições em que a reação ocorre, a troca de calor (−57,66 kJ) pode ser igualada à variação de entalpia da reação?

Problema semelhante: 6.37.

***Exercício*** Fez-se a combustão de 1,922 g de metanol ($CH_3OH$) em um calorímetro de bomba a volume constante. Em consequência, a temperatura da água subiu 4,20°C. Calcule o calor molar de combustão do metanol sabendo que a capacidade calorífica da bomba do calorímetro mais a água que o rodeia é 10,4 kJ/°C.

temperaturas ativavam as células adiposas marrons, queimando moléculas de gordura para gerar calor (ver figura). Além disso, verificou-se que as pessoas magras têm CAM mais ativas do que as pessoas obesas.

A obesidade é um grave problema de saúde pública nos Estados Unidos. Até agora, os tratamentos para a obesidade focam as dietas para reduzir a quantidade de energia consumida, ou os exercícios físicos para aumentar a quantidade de energia de que o corpo necessita. Nos tratamentos feitos, os medicamentos contra a obesidade atuais atuam na parte da dieta. Se os cientistas conseguirem encontrar uma maneira de converter CAB em CAM por meios biológicos, e os sinais dessa possibilidade são encorajadores, os medicamentos contra a obesidade passarão a atuar no dispêndio energético do obeso e não no seu apetite. E será possível alcançar esse objetivo sem precisar fazer exercícios em um ambiente frio.

Exames PET/CT de um indivíduo exposto à temperatura ambiente (esquerda) e à temperatura baixa (direita).

## Calorimetria à pressão constante

Usa-se o calorímetro à pressão constante, que é mais simples do que o de volume constante, para determinar calores de reação que não sejam de combustão. Na sua forma mais básica, ele pode ser construído com dois copos de isopor, conforme mostrado na Figura 6.9. Calorímetros deste tipo servem para medir os calores envolvidos em uma série de reações, como reações de neutralização ácido-base, os calores de dissolução e os calores de diluição. Dado que as medidas são feitas à pressão constante, a troca de calor para o processo ($q_{reac}$) é igual à variação de entalpia ($\Delta H$). Tal como no caso do calorímetro a volume constante, consideramos o calorímetro à pressão constante como um sistema isolado.

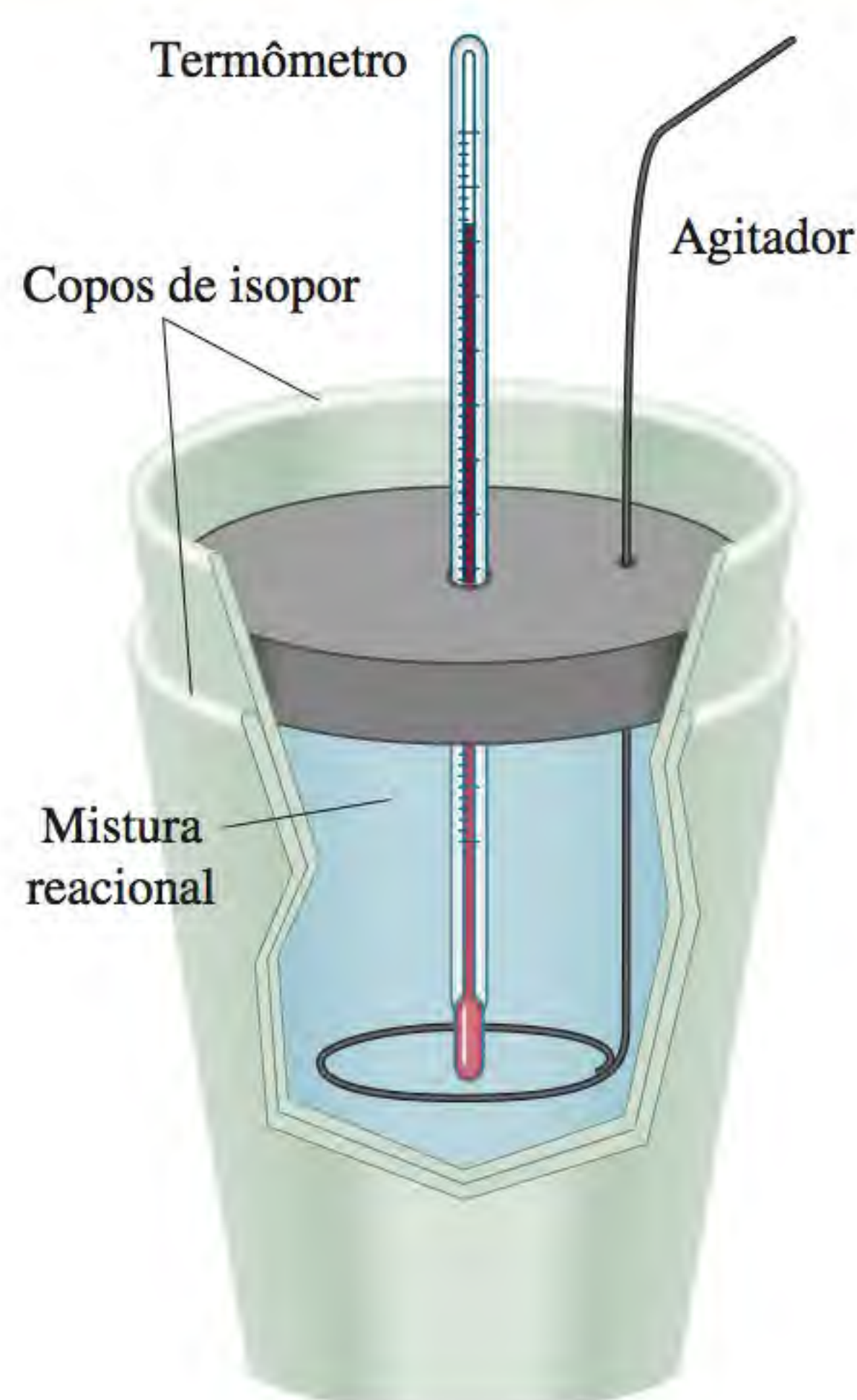
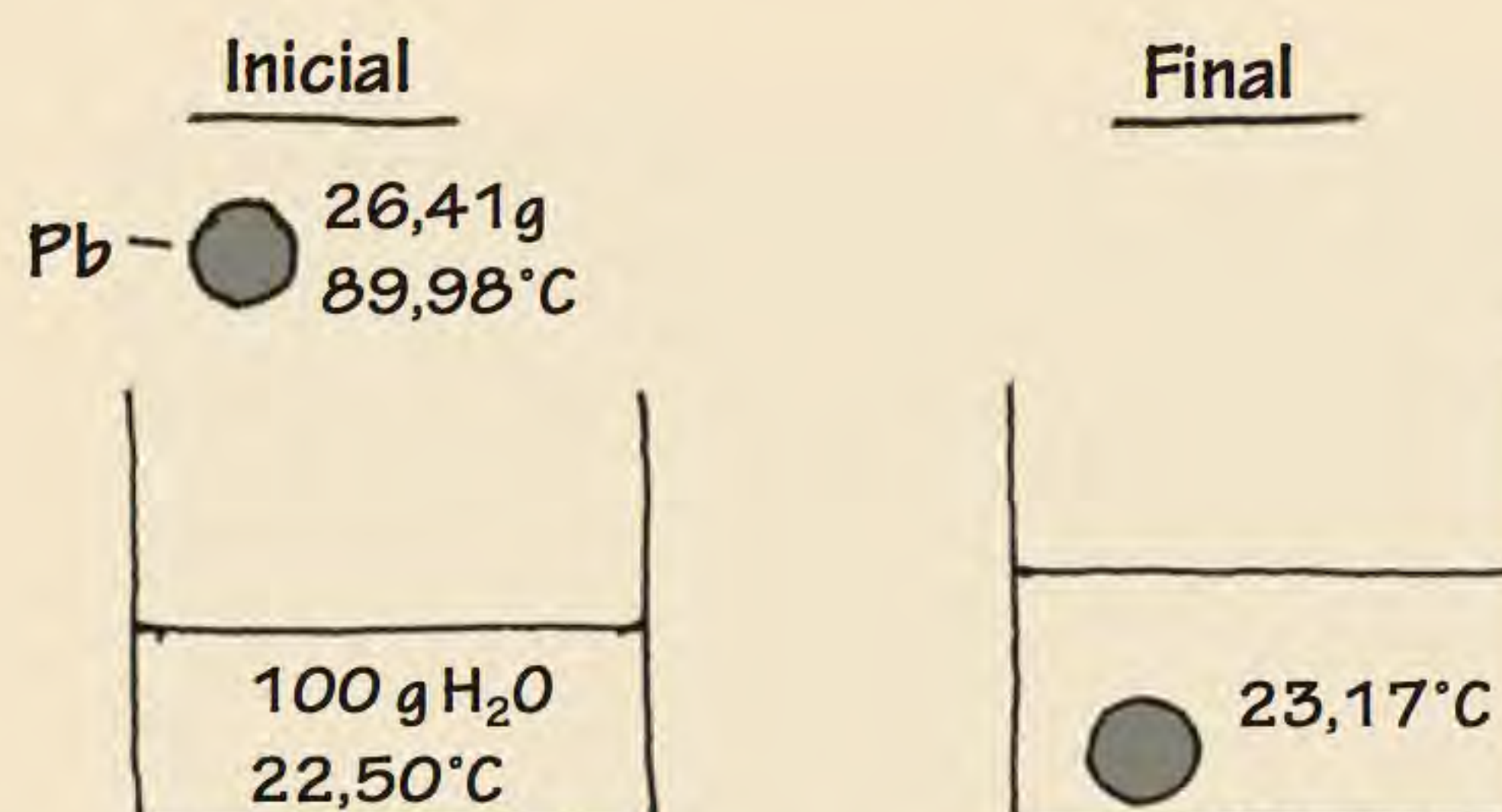



**Figura 6.9** Calorímetro à pressão constante feito com dois copos de isopor. O copo exterior ajuda a isolar a mistura reacional do meio ambiente (vizinhança). São misturadas cuidadosamente dentro do calorímetro duas soluções de volume conhecido contendo os reagentes à mesma temperatura. O calor absorvido ou liberado pela reação pode ser medido pela variação da temperatura.

Além disso, nos nossos cálculos desprezamos a pequena capacidade calorífica dos copos de isopor. Na Tabela 6.3 são apresentadas algumas reações que têm sido estudadas com um calorímetro à pressão constante.

## Exemplo 6.7

Uma esfera de chumbo (Pb), com 26,47 g de massa a 89,98°C, foi colocada em um calorímetro à pressão constante, com capacidade calorífica desprezível, contendo 100,0 mL de água. A temperatura da água aumentou de 22,50°C para 23,17°C. Qual é o calor específico do chumbo?

***Estratégia*** Apresenta-se a seguir um esquema das situações inicial e final:

Conhecemos as massas da água e da esfera de chumbo, bem como as temperaturas inicial e final. Admitindo que não há perda de calor para a vizinhança, podemos igualar o calor liberado pela esfera de chumbo ao calor absorvido pela água. Sabendo o calor específico da água, calculamos o calor específico do chumbo.

***Resolução*** Considerando o calorímetro como um sistema isolado (não há transferência de calor para a vizinhança), escrevemos

$$q_{Pb} + q_{H_2O} = 0$$

ou

$$q_{Pb} = -q_{H_2O}$$

O calor absorvido pela água é dado por

$$q_{H_2O} = mc\Delta t$$

onde $m$ e $c$ são a massa e o calor específico, respectivamente, e $\Delta t = t_{final} - t_{inicial}$. Portanto,

$$\begin{aligned} q_{H_2O} &= (100{,}0 \text{ g})(4{,}184 \text{ J/g} \cdot °\text{C})(23{,}17°\text{C} - 22{,}50°\text{C}) \\ &= 280{,}3 \text{ J} \end{aligned}$$

Dado que o calor perdido pela esfera de chumbo é igual ao calor ganho pela água, então $q_{Pb} = -280{,}3$ J. Para encontrar o calor específico do Pb, escrevemos

$$\begin{aligned} q_{Pb} &= mc\Delta t \\ -280{,}3 \text{ J} &= (26{,}47 \text{ g})(s)(23{,}17°\text{C} - 89{,}98°\text{C}) \\ c &= 0{,}158 \text{ J/g} \cdot °\text{C} \end{aligned}$$

Problema semelhante: 6.88.

***Exercício*** Um rolamento de esferas de aço inoxidável com 30,14 g e a 117,82°C é colocado em um calorímetro à pressão constante que contém 120,0 mL de água a 18,44°C. Se o calor específico do rolamento de esferas for 0,474 J/g · °C, calcule a temperatura final da água. Suponha que o calorímetro tem uma capacidade calorífica insignificante.

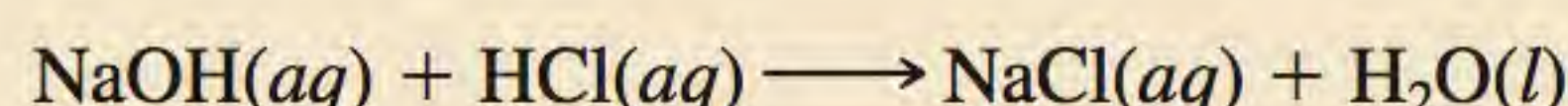
**Tabela 6.3** Calores de algumas reações comuns medidos à pressão constante

| Tipo de reação | Exemplo | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| Calor de neutralização | $HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$ | −56,2 |
| Calor de ionização | $H_2O(l) \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$ | 56,2 |
| Calor de fusão | $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$ | 6,01 |
| Calor de vaporização | $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ | 44,0* |
| Calor de reação | $MgCl_2(s) + 2Na(l) \longrightarrow 2NaCl(s) + Mg(s)$ | −180,2 |

* Medido a 25°C. A 100°C, o valor é 40,79 kJ.

## Exemplo 6.8

Misturou-se $1,00 \times 10^2$ mL de HCl, 0,500 M, com $1,00 \times 10^2$ mL de NaOH, 0,500 M, em um calorímetro à pressão constante com capacidade calorífica desprezível. A temperatura inicial das soluções de HCl e NaOH era a mesma, 22,50°C, e a temperatura final da mistura foi de 25,86°C. Calcule o calor da reação de neutralização em uma base molar.

$$NaOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Suponha que as densidades e os calores específicos das soluções são os mesmos que para a água (1,00 g/mL e 4,184 J/g · °C, respectivamente).

***Estratégia*** Dado que a temperatura aumentou, a reação de neutralização é exotérmica. Como calcular o calor absorvido pela solução resultante da mistura? Qual é o calor de reação? Qual é o fator de conversão para representar o calor de reação em uma base molar?

***Resolução*** Supondo que não há perda de calor para a vizinhança, $q_{sist} = q_{sol} + q_{reac} = 0$, então $q_{reac} = -q_{sol}$, onde $q_{sol}$ é o calor absorvido pela solução resultante da mistura. Dado que a densidade da solução é 1,00 g/mL, a massa de 100 mL de uma solução é 100 g. Assim,

$$\begin{aligned} q_{sol} &= mc\Delta t \\ &= (1,00 \times 10^2\ g + 1,00 \times 10^2\ g)(4,184\ J/g \cdot °C)(25,86°C - 22,50°C) \\ &= 2,81 \times 10^3\ J \\ &= 2,81\ kJ \end{aligned}$$

Dado que $q_{reac} = -q_{sol}$, então $q_{reac} = -2,81$ kJ.

A partir das molaridades fornecidas, o número de mols em uma solução de $1,00 \times 10^2$ mL de HCl e de NaOH é

$$\frac{0,500\ mol}{1\ L} \times 0,100\ L = 0,0500\ mol$$

Logo, o calor de neutralização, quando 1,00 mol de HCl reage com 1,00 mol de NaOH, é

$$\text{calor de neutralização} = \frac{-2,81\ kJ}{0,0500\ mol} = -56,2\ kJ/mol$$

***Verificação*** O sinal é consistente com a natureza da reação? Nas condições da reação, é possível igualar a troca de calor à variação de entalpia?

Problema semelhante: 6.38.

***Exercício*** Mistura-se $4,00 \times 10^2$ mL de $HNO_3$, 0,600 *M*, com $4,00 \times 10^2$ mL de $Ba(OH)_2$, 0,300 *M*, em um calorímetro à pressão constante com uma capacidade calorífica desprezível. A temperatura inicial de ambas as soluções é a mesma e igual a 18,46°C. Qual é a temperatura final de solução? (Use o resultado do Exemplo 6.8 nos seus cálculos.)

### Revisão de conceitos

Uma amostra de 1 g de Al e uma amostra de 1 g de Fe foram aquecidas de 40°C para 100°C. Qual dos metais absorveu a maior quantidade de calor?

## 6.6 Entalpia padrão de formação e de reação

Até agora aprendemos que a variação de entalpia de uma reação pode ser obtida a partir do calor absorvido ou liberado (à pressão constante). A Equação (6.9) diz que $\Delta H$ também pode ser calculado se soubermos os valores das entalpias de todos os reagentes e produtos. Conforme mencionado anteriormente, não há uma maneira de determinar o valor *absoluto* da entalpia de uma substância, assim, só podemos ter valores *relativos* a uma referência arbitrária. Este problema é semelhante àquele que os geógrafos encontram quando querem especificar a altitude de um determinado vale ou montanha. Em vez de tentar inventar uma escala "absoluta" de altitude (baseada talvez na distância ao centro da Terra?), eles concordaram em representar todas as alturas e profundidades geográficas relativamente ao nível do mar, uma referência arbitrária cuja altitude é definida como "zero" metros. Do mesmo modo, os químicos concordaram com um ponto de referência arbitrário para a entalpia.

O ponto de referência equivalente ao "nível do mar" para todas as expressões de entalpia chama-se ***entalpia padrão de formação*** ($\Delta H_f^\circ$). Diz-se que os elementos estão no ***estado padrão*** a 1 atm,[2] daí o termo "entalpia padrão". O expoente "°" indica que a medida foi feita nas condições padrão (1 atm), e o índice "f" significa formação. Por convenção, *a entalpia padrão de formação de qualquer elemento na sua forma mais estável é zero*. Considere o oxigênio como exemplo. O oxigênio molecular ($O_2$) é mais estável do que a outra forma alotrópica do oxigênio, o ozônio ($O_3$), a 1 atm e 25°C. Assim, podemos escrever $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$, mas $\Delta H_f^\circ(O_3) = 142{,}2$ kJ/mol. De modo semelhante, a grafite é uma forma alotrópica mais estável do carbono do que o diamante a 1 atm e 25°C, assim, temos $\Delta H_f^\circ$ (C, grafite) = 0 e $\Delta H_f^\circ$ (C, diamante) = 1,90 kJ/mol. Basedos nesta referência para os elementos, podemos agora definir a entalpia padrão de um composto como a *transferência de calor que resulta quando 1 mol do composto é formado a partir dos seus elementos à pressão de 1 atm.* A Tabela 6.4 apresenta uma lista das entalpias de formação de vários elementos e compostos. (O Apêndice 3 apresenta uma lista mais completa de valores para $\Delta H_f^\circ$.) Apesar de o estado padrão não especificar uma temperatura, usaremos sempre valores de $\Delta H_f^\circ$ medidos a 25°C porque a maior parte dos dados termodinâmicos é registrada a esta temperatura.

Grafite (acima) e diamante (abaixo).

### Revisão de conceitos

Qual das seguintes espécies não tem $\Delta H_f^\circ = 0$ a 25°C?

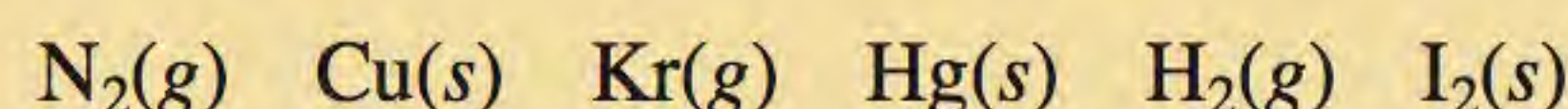
$N_2(g)$ $Cu(s)$ $Kr(g)$ $Hg(s)$ $H_2(g)$ $I_2(s)$

[2] Em termodinâmica, a pressão normal é definida como 1 bar; 1 bar = $10^5$ Pa = 0,987 atm. Como 1 bar difere de 1 atm apenas por 1,3%, vamos continuar a utilizar 1 atm como a pressão normal. Note que os pontos de fusão e de ebulição normais de uma substância são definidos em termos de 1 atm.

**Tabela 6.4** Entalpias padrão de formação de algumas substâncias inorgânicas a 25°C

| Substância | $\Delta H_f^\circ$(kJ/mol) | Substância | $\Delta H_f^\circ$(kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| Ag(*s*) | 0 | $H_2O_2$(*l*) | −187,6 |
| AgCl(*s*) | −127,0 | Hg(*l*) | 0 |
| Al(*s*) | 0 | $I_2$(*s*) | 0 |
| $Al_2O_3$(*s*) | −1669,8 | HI(*g*) | 25,9 |
| $Br_2$(*l*) | 0 | Mg(*s*) | 0 |
| HBr(*g*) | −36,2 | MgO(*s*) | −601,8 |
| C(grafite) | 0 | $MgCO_3$(*s*) | −1112,9 |
| C(diamante) | 1,90 | $N_2$(*g*) | 0 |
| CO(*g*) | −110,5 | $NH_3$(*g*) | −46,3 |
| $CO_2$(*g*) | −393,5 | NO(*g*) | 90,4 |
| Ca(*s*) | 0 | $NO_2$(*g*) | 33,85 |
| CaO(*s*) | −635,6 | $N_2O$ (*g*) | 81,56 |
| $CaCO_3$(*s*) | −1206,9 | $N_2O_4$(*g*) | 9,66 |
| $Cl_2$(*g*) | 0 | O(*g*) | 249,4 |
| HCl(*g*) | −92,3 | $O_2$(*g*) | 0 |
| Cu(*s*) | 0 | $O_3$(*g*) | 142,2 |
| CuO(*s*) | −155,2 | S(ortorrômbico) | 0 |
| $F_2$(*g*) | 0 | S(monoclínico) | 0,30 |
| HF(*g*) | −271,6 | $SO_2$(*g*) | −296,1 |
| H(*g*) | 218,2 | $SO_3$(*g*) | −395,2 |
| $H_2$(*g*) | 0 | $H_2S$(*g*) | −20,15 |
| $H_2O$(*g*) | −241,8 | Zn(*s*) | 0 |
| $H_2O$(*l*) | −285,8 | ZnO(*s*) | −348,0 |

A importância das entalpias padrão de formação é que, uma vez conhecidos os seus valores, podemos calcular a ***entalpia padrão de reação***, $\Delta H^\circ_{reac}$, definida como *a entalpia de uma reação que ocorre a 1 atm*. Por exemplo, considere a reação hipotética

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

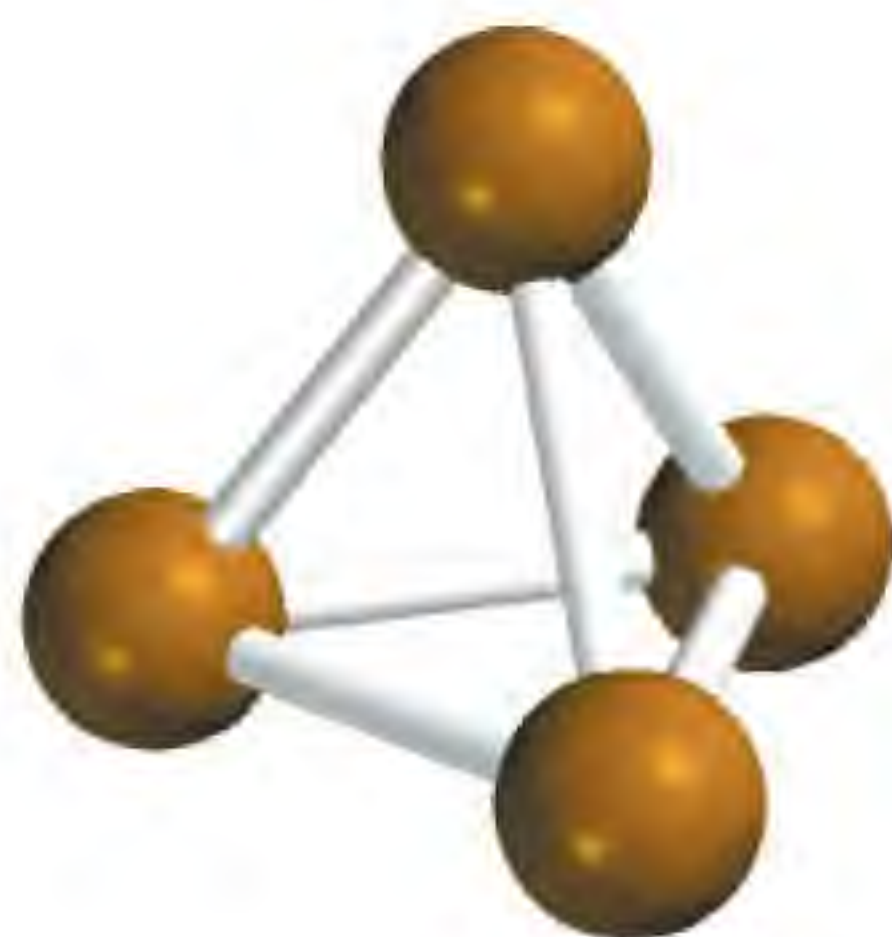
onde *a*, *b*, *c* e *d* são os coeficientes estequiométricos. Para esta reação, $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ é dada por

$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = [c\Delta H_f^\circ(\text{C}) + d\Delta H_f^\circ(\text{D})] - [a\Delta H_f^\circ(\text{A}) + b\Delta H_f^\circ(\text{B})] \quad (6.17)$$

Podemos generalizar a Equação (6.17) como:

$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = \Sigma n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \Sigma m\Delta H_f^\circ(\text{reagentes}) \quad (6.18)$$

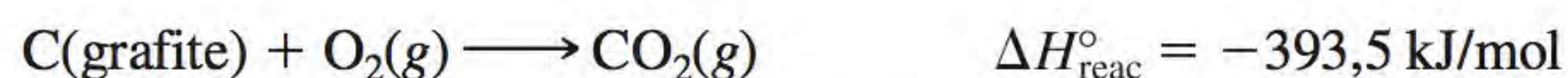
onde *m* e *n* representam os coeficientes estequiométricos para os reagentes e os produtos e Σ (sigma) significa "a soma de". Note que nos cálculos os coeficientes estequiométricos são apenas números sem unidades.

Para usar a Equação (6.18) de modo a calcular $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$, temos de conhecer os valores de $\Delta H_f^\circ$ dos compostos que participam da reação. Para determinar estes valores, aplicamos o método direto ou o método indireto.

$P_4$

O fósforo branco entra em combustão com o ar e forma $P_4O_{10}$.

## Método direto

Este método de medida de $\Delta H_f^\circ$ aplica-se a compostos que podem ser facilmente sintetizados a partir dos seus elementos. Suponhamos que queremos saber a entalpia de formação do dióxido de carbono. Devemos medir a entalpia da reação quando o carbono (grafite) e o oxigênio molecular, nos seus estados padrão, são convertidos em dióxido de carbono, também no estado padrão:

$$\text{C(grafite)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Sabemos por experiência que esta combustão é facilmente completada. Assim, a partir da Equação (6.17), escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{reac} &= \Delta H_f^\circ(CO_2, g) - [\Delta H_f^\circ(\text{C, grafite}) + \Delta H_f^\circ(O_2, g)] \\ &= -393{,}5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Uma vez que tanto a grafite como o $O_2$ são formas alotrópicas estáveis dos elementos, $\Delta H_f^\circ$ (C, grafite) e $\Delta H_f^\circ$ ($O_2$, $g$) são zero. Portanto,

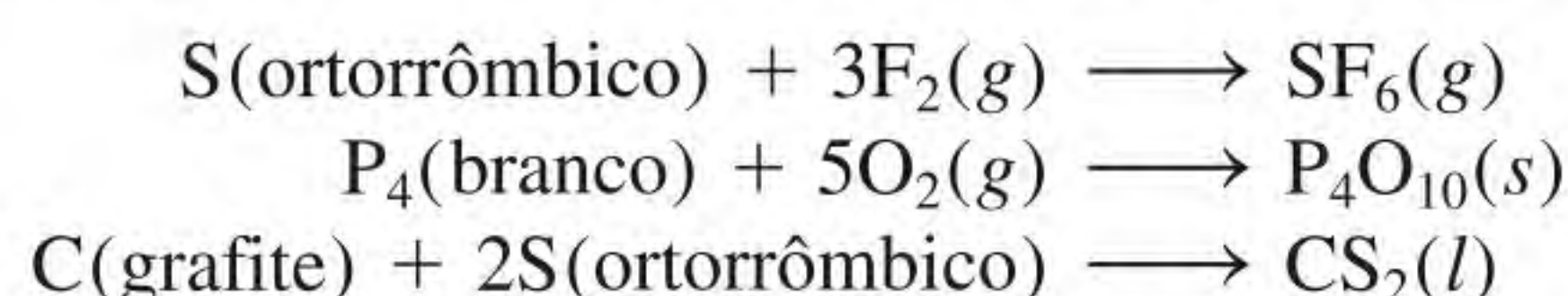
$$\Delta H^\circ_{reac} = \Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

ou

$$\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Note que o fato de arbitrarmos o valor zero para a $\Delta H_f^\circ$ de cada elemento na sua forma mais estável, no estado padrão, não afeta os nossos cálculos. Recorde que, em termoquímica, apenas nos interessam as *variações* de entalpia porque os seus valores podem ser determinados experimentalmente, ao contrário dos valores absolutos da entalpia. A escolha de zero para "nível de referência" da entalpia facilita os cálculos. Referindo-nos novamente à analogia com a altitude terrestre, verificamos que o monte Everest tem 2654 m de altitude a mais do que o monte McKinley. Esta diferença de altitude não é afetada pelo fato de o nível do mar ser a 0 m ou a 300 m.

Outros compostos que podem ser estudados pelo método direto são $SF_6$, $P_4O_{10}$ e $CS_2$. As equações que representam as sínteses respectivas são

$$\begin{aligned}\text{S(ortorrômbico)} + 3F_2(g) &\longrightarrow SF_6(g) \\ P_4\text{(branco)} + 5O_2(g) &\longrightarrow P_4O_{10}(s) \\ \text{C(grafite)} + 2\text{S(ortorrômbico)} &\longrightarrow CS_2(l)\end{aligned}$$

Note que S(ortorrômbico) e P(branco) são as formas alotrópicas mais estáveis dos elementos a 1 atm e 25°C e, portanto, os seus valores de $\Delta H_f^\circ$ são zero.

## Método indireto

Há muitos compostos que não podem ser sintetizados diretamente a partir dos seus elementos. Em alguns casos, as reações ocorrem demasiado lentamente, em outros, aparecem reações laterais que produzem substâncias diferentes do composto desejado. Nestas situações, $\Delta H_f^\circ$ pode ser determinado por uma aproximação indireta baseada na lei da soma das entalpias de Hess, ou simplesmente ***lei de Hess***, em homenagem ao químico suíço Germain Hess[3]. A lei de Hess pode ser enunciada do seguinte modo: *quando os reagentes são convertidos em produtos, a variação de entalpia é a mesma, quer a reação se dê em uma só etapa ou em uma série de etapas*. Em outras palavras, se pudermos decompor a reação que nos interessa em uma série de reações para as quais $\Delta H^\circ_{reac}$ seja medido, conseguimos calcular $\Delta H^\circ_{reac}$ para a reação global. A lei de Hess baseia-se no fato de

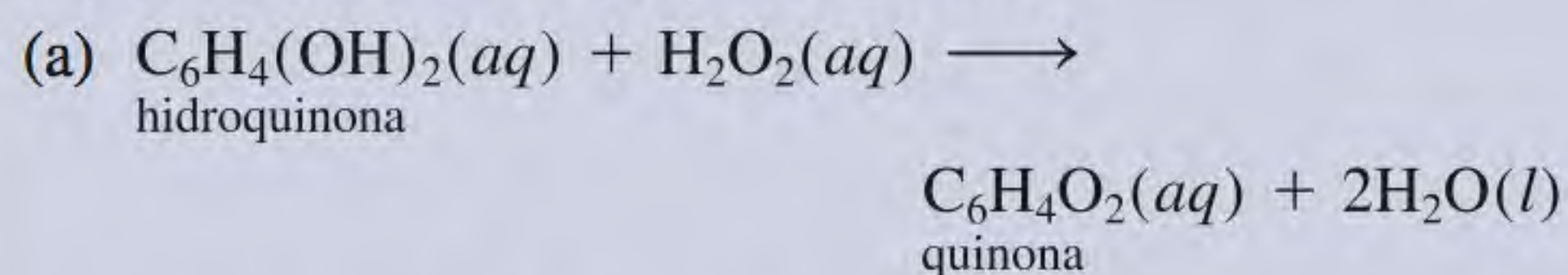
[3] Germain Henri Hess (1802-1850). Químico, nasceu na Suíça mas passou a maior parte da sua vida na Rússia. Por ter formulado a lei de Hess, é conhecido como o pai da termoquímica.

QUÍMICA EM AÇÃO

## O método de defesa do besouro bombardeiro

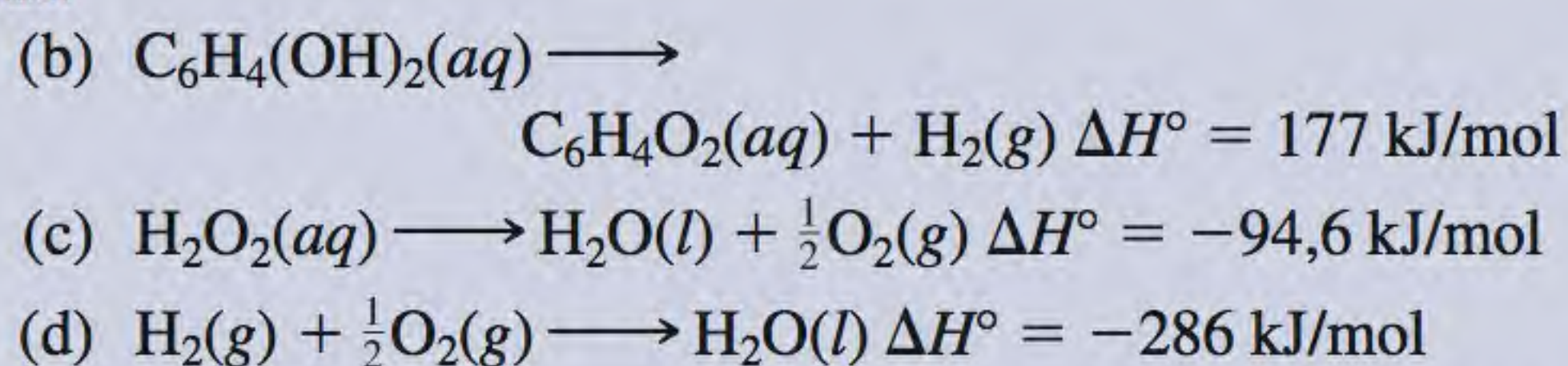
As técnicas de sobrevivência de insetos e animais pequenos em um ambiente ferozmente competitivo são muito diversas. Por exemplo, os camaleões desenvolveram a capacidade de mudar de cor de modo a se assemelhar com o meio que os rodeia, e a borboleta *Limenitis* evoluiu de forma a imitar a borboleta monarca (*Danaus*), venenosa e desagradável à vista. Os besouros bombardeiros (*Brachinus*) usam um mecanismo de defesa menos passivo, pois combatem os predadores com uma pulverização química.

O besouro bombardeiro tem um par de glândulas que abrem para o exterior na extremidade do seu abdômen. Cada glândula consiste basicamente em dois compartimentos. O compartimento interno contém uma solução aquosa de hidroquinona e peróxido de hidrogênio, e o compartimento externo, uma mistura de enzimas. (Enzimas são moléculas biológicas que podem acelerar uma reação.) Quando se sente ameaçado, o besouro comprime parte do líquido do compartimento interno para dentro do compartimento externo, onde, na presença das enzimas, se dá uma reação exotérmica:

(a) $\underset{\text{hidroquinona}}{C_6H_4(OH)_2(aq)} + H_2O_2(aq) \longrightarrow \underset{\text{quinona}}{C_6H_4O_2(aq)} + 2H_2O(l)$

Para estimar o calor da reação, consideremos as seguintes etapas:

(b) $C_6H_4(OH)_2(aq) \longrightarrow C_6H_4O_2(aq) + H_2(g)$ $\Delta H° = 177$ kJ/mol

(c) $H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H° = -94{,}6$ kJ/mol

(d) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\Delta H° = -286$ kJ/mol

Recordando a lei de Hess, concluímos que o calor da reação para (a) é simplesmente a *soma* dos calores para (b), (c) e (d).

Portanto, escrevemos:

$$\begin{aligned}\Delta H_a^\circ &= \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ + \Delta H_d^\circ \\ &= (177 - 94{,}6 - 286) \text{ kJ/mol} \\ &= -204 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

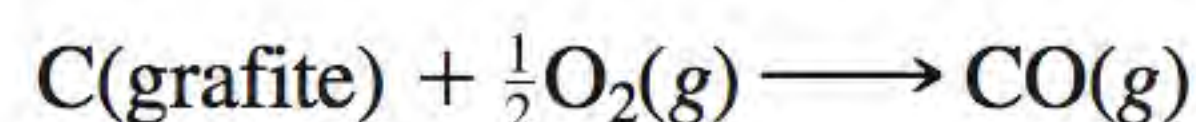
Besouro bombardeiro realizando uma pulverização química.

A grande quantidade de calor liberada é suficiente para levar a mistura à temperatura de ebulição. Ao rodar a extremidade do seu abdômen, o besouro consegue despejar rapidamente o vapor na forma de um nevoeiro fino em direção a um predador que de nada suspeita. Além do efeito térmico, as quinonas atuam também como repelentes de outros insetos e animais. Um besouro bombardeiro transporta no seu corpo uma quantidade de reagente suficiente para produzir 20 a 30 descargas em sucessão rápida, cada uma delas com uma detonação audível.

que, como $H$ é uma função de estado, $\Delta H$ depende apenas do estado inicial e do final (isto é, apenas da natureza dos reagentes e dos produtos). A variação da entalpia seria a mesma, quer a reação total ocorresse em uma ou em muitas etapas.

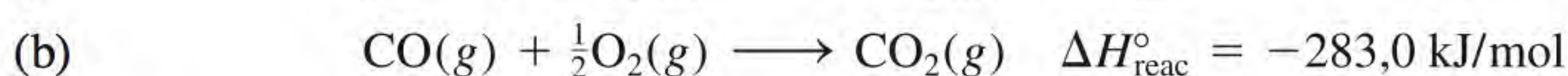
Uma analogia para a lei de Hess é a seguinte. Suponhamos que vamos de elevador desde o primeiro até o sexto andar de um edifício. O ganho na nossa energia potencial gravitacional (que corresponde à variação de entalpia para o processo global) é o mesmo se formos diretamente para lá ou se pararmos em cada andar durante o nosso percurso de subida (subdividindo o percurso em uma série de etapas).

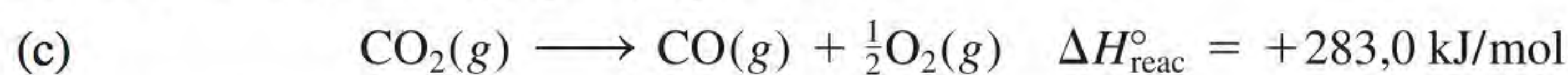
Suponhamos que estamos interessados na entalpia de formação padrão do monóxido de carbono (CO). Podemos representar a reação como

$$\text{C(grafite)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g)$$

No entanto, a combustão da grafite também produz algum dióxido de carbono ($CO_2$), por isso, não podemos medir a variação de entalpia para CO diretamente como mostrado. Em vez disso, devemos empregar uma rota indireta, baseada na lei de Hess. É possível realizar as duas reações a seguir separadamente, até se completarem:

(a) $\text{C(grafite)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$

(b) $\text{CO}(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -283{,}0 \text{ kJ/mol}$

Lembre-se de trocar o sinal de $\Delta H$ ao inverter uma equação.

Primeiro invertemos a Equação (b) para obter

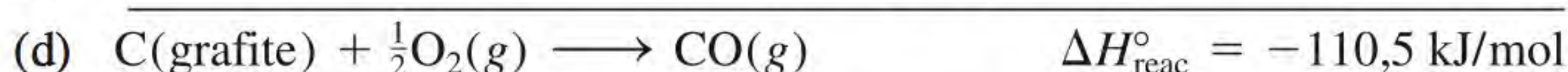
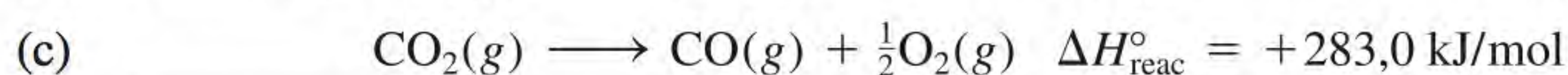
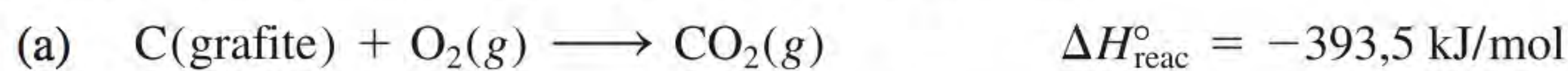
(c) $\text{CO}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = +283{,}0 \text{ kJ/mol}$

Como as equações químicas podem ser somadas e subtraídas como as equações algébricas, executamos a operação (a) + (c) e obtemos

(a) $\text{C(grafite)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$

(c) $\text{CO}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = +283{,}0 \text{ kJ/mol}$

(d) $\text{C(grafite)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -110{,}5 \text{ kJ/mol}$



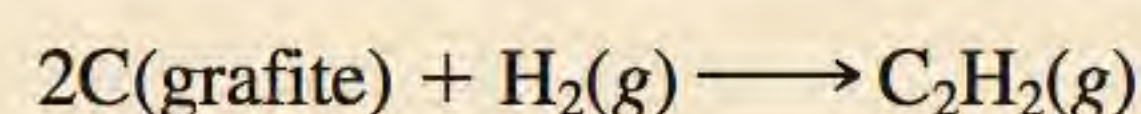
**Figura 6.10** A variação de entalpia na formação de 1 mol de $CO_2$ a partir de grafite e $O_2$ pode ser decomposta em duas etapas de acordo com a lei de Hess.

Assim, $\Delta H^\circ_f(\text{CO}) = -110{,}5$ kJ/mol. Vemos que a reação geral é a formação de $CO_2$ [Equação (a)], que pode ser dividida em duas partes [Equações (d) e (b)]. A Figura 6.10 mostra o esquema geral do nosso procedimento.

A regra para a aplicação da lei de Hess é a de que devemos arranjar uma série de equações químicas (correspondendo a uma série de etapas) de forma que, quando somadas, todas as espécies desapareçam, com exceção dos reagentes e dos produtos que figuram na reação global. Isso significa que nos interessam os elementos à esquerda da seta e o composto à direita da seta. Para isso, temos que muitas vezes multiplicar, por coeficientes apropriados, algumas ou todas as equações que representam as etapas individuais.

$C_2H_2$

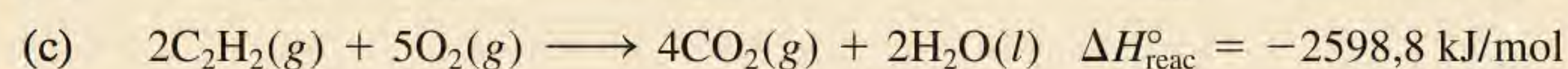
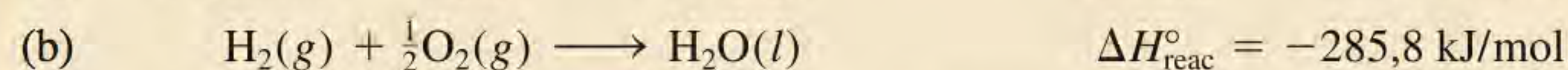
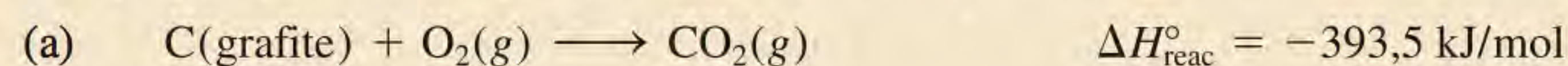
## Exemplo 6.9

Calcule a entalpia padrão de formação do acetileno ($C_2H_2$) a partir dos seus elementos:

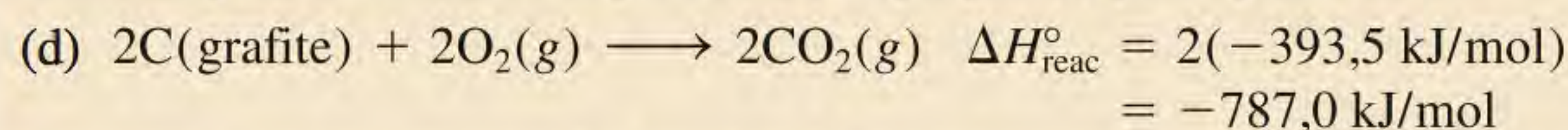
$$2\text{C(grafite)} + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(g)$$

As equações para cada etapa e as variações de entalpia correspondentes são

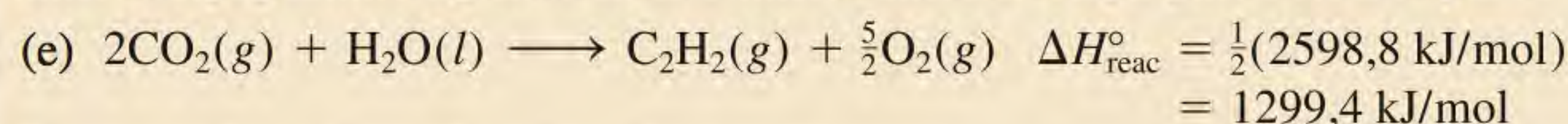
(a) $\text{C(grafite)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$

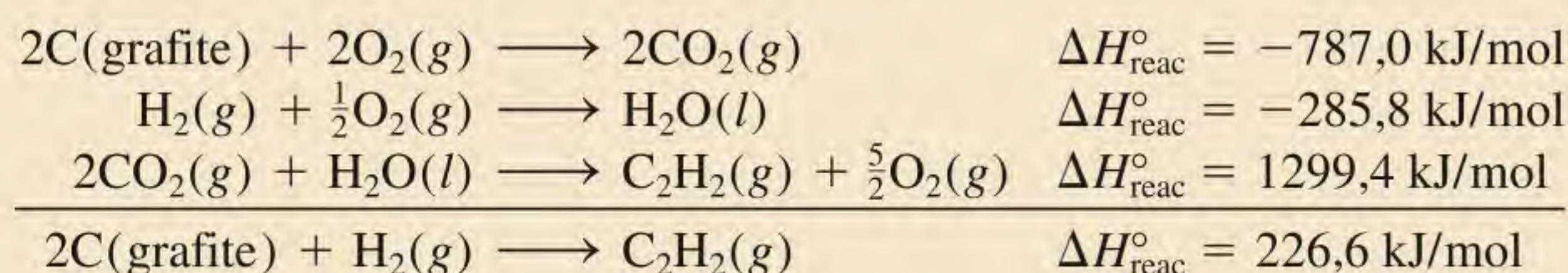
(b) $\text{H}_2(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$

(c) $2\text{C}_2\text{H}_2(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -2598{,}8 \text{ kJ/mol}$

***Estratégia*** O nosso objetivo neste caso é calcular a variação de entalpia para a formação de $C_2H_2$ a partir dos seus elementos C e $H_2$. Porém, a reação não ocorre diretamente; por isso, devemos recorrer a uma via indireta usando as informações fornecidas pelas Equações (a), (b) e (c).

***Resolução*** Ao observarmos a síntese de $C_2H_2$, necessitamos de 2 mols de grafite como reagente. Assim, multiplicamos a Equação (a) por 2 para obter:

$$\text{(d)}\quad 2C(\text{grafite}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 2(-393{,}5\ \text{kJ/mol}) = -787{,}0\ \text{kJ/mol}$$

Em seguida, necessitamos de 1 mol de $H_2$ como reagente e este é fornecido pela Equação (b). Por último, precisamos de 1 mol de $C_2H_2$ como produto. A Equação (c) tem 2 mols de $C_2H_2$ como reagente, então, temos de inverter a equação e dividi-la por 2:

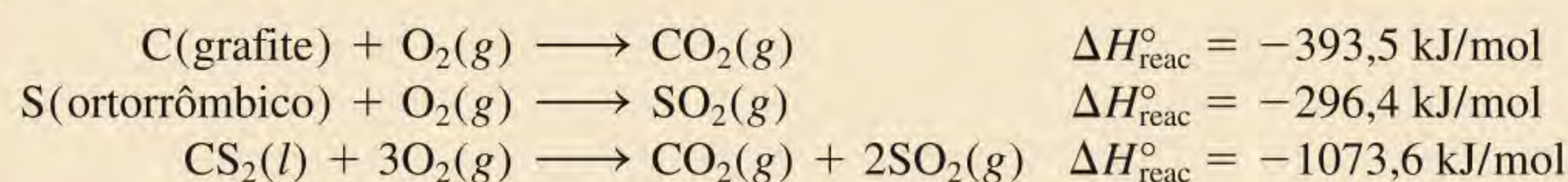
$$\text{(e)}\quad 2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = \tfrac{1}{2}(2598{,}8\ \text{kJ/mol}) = 1299{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Adicionando as Equações (d), (b) e (e), obtemos:

$$\begin{array}{rlr}
2C(\text{grafite}) + 2O_2(g) \longrightarrow & 2CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -787{,}0\ \text{kJ/mol} \\
H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow & H_2O(l) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285{,}8\ \text{kJ/mol} \\
2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow & C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 1299{,}4\ \text{kJ/mol} \\
\hline
2C(\text{grafite}) + H_2(g) \longrightarrow & C_2H_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 226{,}6\ \text{kJ/mol}
\end{array}$$

Portanto, $\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 226{,}6$ kJ/mol. O valor de $\Delta H^\circ_f$ significa que quando 1 mol de $C_2H_2$ é sintetizado a partir de 2 mols de C (grafite) e de 1 mol de $H_2$, são absorvidos 226,6 kJ de calor pelo sistema reacional a partir da vizinhança. Consequentemente, este processo é endotérmico.

***Exercício*** Calcule a entalpia padrão de formação do dissulfeto de carbono ($CS_2$) a partir dos seus elementos, sabendo que

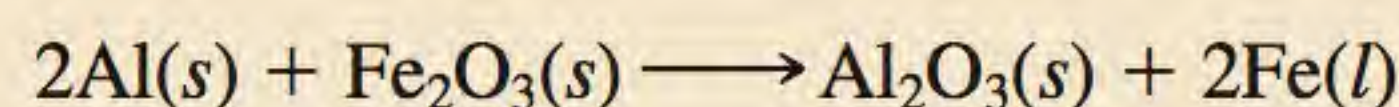
$$\begin{array}{rlr}
C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow & CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393{,}5\ \text{kJ/mol} \\
S(\text{ortorrômbico}) + O_2(g) \longrightarrow & SO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -296{,}4\ \text{kJ/mol} \\
CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow & CO_2(g) + 2SO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -1073{,}6\ \text{kJ/mol}
\end{array}$$

Os maçaricos de oxiacetileno atingem temperaturas de 3000°C e são usados para soldar metais.

Problemas semelhantes: 6.62, 6.63.

Podemos calcular a entalpia das reações a partir dos valores de $\Delta H^\circ_f$ conforme mostra o Exemplo 6.10.

## Exemplo 6.10

A reação termita envolve alumínio e óxido de ferro (III)

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l)$$

Esta reação é altamente exotérmica e o ferro líquido formado é utilizado para soldar metais. Calcule o calor liberado em kilojoules por grama de Al que reage com $Fe_2O_3$. O$\Delta H^\circ_f$ para Fe($l$) é 12,40 kJ/mol.

***Estratégia*** A entalpia de uma reação é a diferença entre a soma das entalpias dos produtos e a soma das entalpias dos reagentes. A entalpia de cada espécie (reagente ou produto) é dada pelo produto do coeficiente estequiométrico pela entalpia de formação padrão da espécie.

***Resolução*** Usando os valores $\Delta H^\circ_f$ dados para o Fe($l$) e outros valores $\Delta H^\circ_f$ no Apêndice 3 e a Equação (6.18), escrevemos

$$\begin{aligned}
\Delta H^\circ_{\text{reac}} &= [\Delta H^\circ_f(Al_2O_3) + 2\Delta H^\circ_f(Fe)] - [2\Delta H^\circ_f(Al) + \Delta H^\circ_f(Fe_2O_3)] \\
&= [(-1669{,}8\ \text{kJ/mol}) + 2(12{,}40\ \text{kJ/mol})] - [2(0) + (-822{,}2\ \text{kJ/mol})] \\
&= -822{,}8\ \text{kJ/mol}
\end{aligned}$$

(*Continua*)

O ferro derretido formado em uma reação termita escorre para dentro de um molde entre as extremidades de dois trilhos ferroviários. Ao se resfriarem, os dois trilhos ficam soldados.

(*Continuação*)

Esta é a quantidade de calor liberado por dois mols de Al que reagiram. Utilizamos a seguinte razão

$$\frac{-822{,}8\ \text{kJ}}{2\ \text{mol Al}}$$

para converter para kJ/g Al. A massa molar do Al é 26,98 g, então

$$\begin{aligned}\text{calor libertado por grama de Al} &= \frac{-822{,}8\ \text{kJ}}{2\ \text{mol Al}} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}} \\ &= -15{,}25\ \text{kJ/g}\end{aligned}$$

***Verificação*** O sinal negativo é consistente com a natureza exotérmica da reação? Como verificação rápida, constatamos que dois mols de Al pesam cerca de 54 g e liberam cerca de 823 kJ de calor quando reagem com $Fe_2O_3$. Portanto, o calor liberado por grama de Al reagido é aproximadamente −830 kJ/54 g ou −15,4 kJ/g.

Problemas semelhantes: 6.54, 6.57.

***Exercício*** A combustão do benzeno ($C_6H_6$) no ar produz dióxido de carbono e água líquida. Calcule o calor liberado (em quilojoules) por grama de composto que reage com oxigênio. A entalpia de formação padrão do benzeno é 49,04 kJ/mol.

### Revisão de conceitos

Explique por que as reações que envolvem compostos reagentes com valores $\Delta H_f^\circ$ positivos são geralmente mais exotérmicas do que as que têm valores $\Delta H_f^\circ$ negativos.

## 6.7 Calores de solução e de diluição

Embora tenhamos estudado principalmente os efeitos da energia térmica resultantes das reações químicas, muitos processos físicos (por exemplo, a fusão do gelo ou a condensação de um vapor) também envolvem absorção ou liberação de calor. Ocorrem ainda variações de entalpia quando um soluto se dissolve em um solvente ou quando uma solução é diluída. Analisamos estes dois processos físicos relacionados envolvendo o calor de solução e o calor de diluição.

### Calor de solução

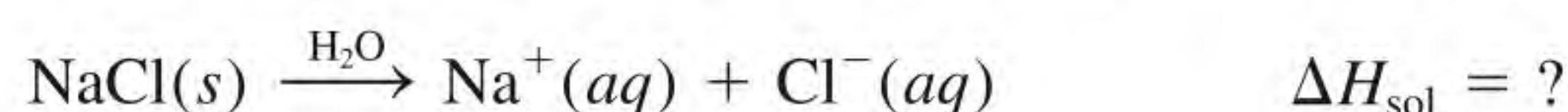
Na grande maioria dos casos, a dissolução de um soluto em um solvente produz efeitos caloríficos mensuráveis. À pressão constante, a quantidade de calor é igual à variação de entalpia. O ***calor de solução***, ou ***entalpia de solução***, $\boldsymbol{\Delta H_{sol}}$, *é o calor liberado ou absorvido quando certa quantidade de soluto se dissolve em uma certa quantidade de solvente*. A quantidade $\Delta H_{sol}$ representa a diferença entre a entalpia da solução final e as entalpias dos seus componentes iniciais (isto é, o soluto e o solvente) antes de se misturarem. Então

$$\Delta H_{sol} = H_{sol} - H_{componentes} \tag{6.19}$$

Nem a $H_{sol}$ nem a $H_{componentes}$ podem ser medidas, mas a sua diferença, $\Delta H_{sol}$, pode ser determinada facilmente em um calorímetro à pressão constante. Como outras variações de entalpia, $\Delta H_{sol}$ é positivo para processos endotérmicos (que absorvem calor) e negativo para processos exotérmicos (que liberam calor).

Considere o calor de solução de um processo em que um composto iônico é o soluto e a água é o solvente. Por exemplo, o que acontece quando NaCl só-

lido se dissolve em água? No NaCl sólido, os íons $Na^+$ e $Cl^-$ mantêm-se juntos por forças fortes entre cargas positivas e negativas (forças eletrostáticas), mas quando um pequeno cristal de NaCl se dissolve em água, o retículo tridimensional de íons decompõe-se nas suas unidades individuais. (A estrutura do NaCl sólido é apresentada na Figura 4.2.) Os íons $Na^+$ e $Cl^-$ estão estabilizados em solução pela sua interação com as moléculas de água (ver Figura 4.2). Diz-se que estes íons são *hidratados*. A água desempenha aqui um papel semelhante ao de um bom isolante elétrico. As moléculas de água isolam os íons ($Na^+$ e $Cl^-$) uns dos outros e reduzem efetivamente as atrações eletrostáticas que os mantinham juntos no estado sólido. O calor de solução está associado ao seguinte processo:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H_{sol} = ?$$

A dissolução de um composto iônico, como o NaCl, em água envolve interações complexas entre o soluto e o solvente. No entanto, para analisar a energia envolvida, podemos imaginar que o processo de dissolução se dá em duas etapas, ilustradas na Figura 6.11. Primeiro, os íons $Na^+$ e $Cl^-$ do cristal sólido são afastados uns dos outros até constituírem uma fase gasosa:

$$\text{energia} + NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

O termo "retículo" descreve o arranjo espacial de pontos isolados (ocupados por íons) em um padrão regular. A energia reticular é uma quantidade positiva.

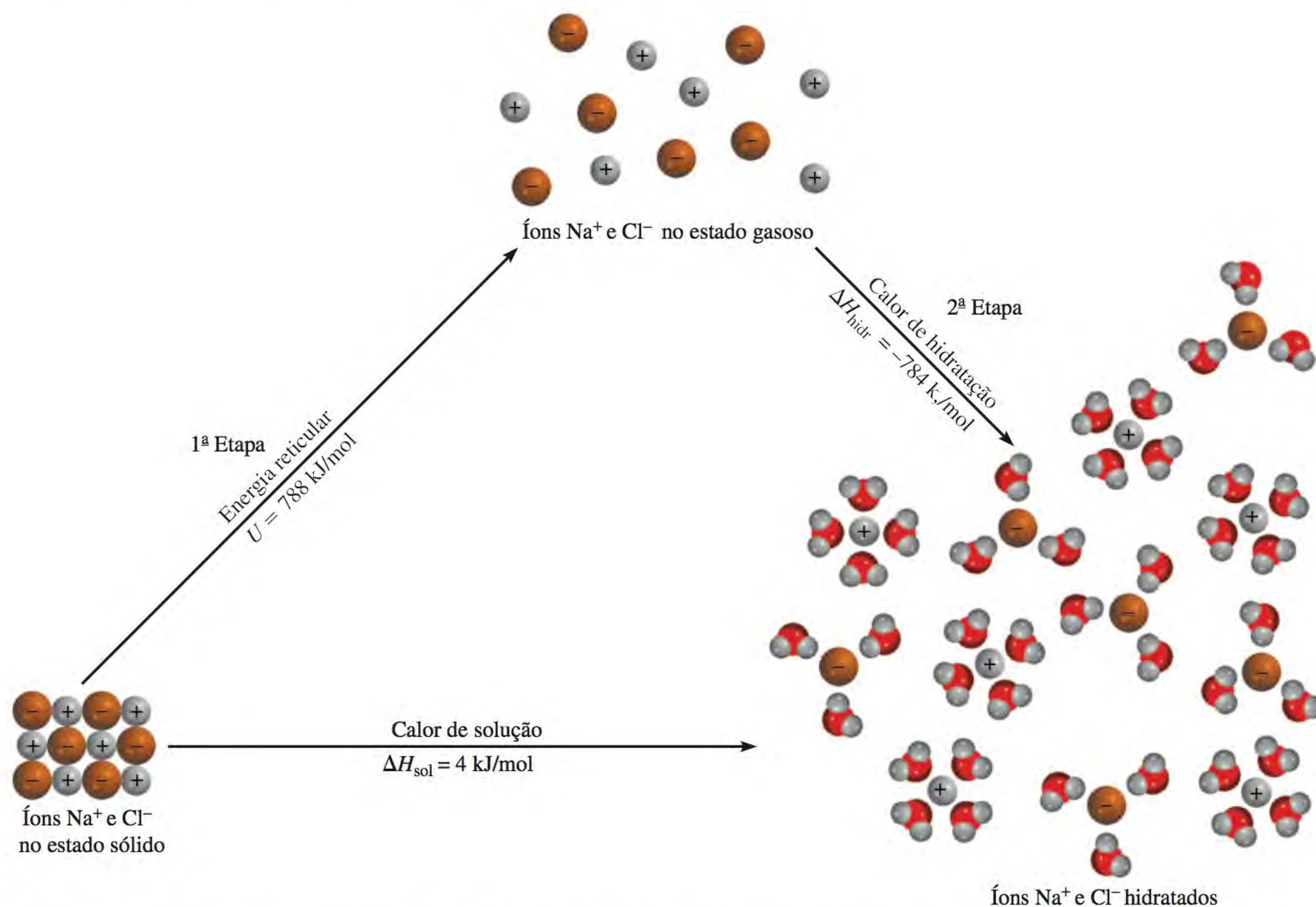
*A energia necessária para separar os íons de 1 mol de um composto iônico sólido em íons em fase gasosa* chama-se ***energia reticular (U)***. A energia reticular do NaCl é 788 kJ/mol. Em outras palavras, seria necessário fornecer 788 kJ de


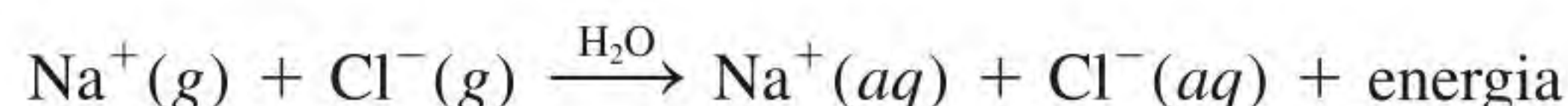

**Figura 6.11** Processo de dissolução do NaCl. Podemos imaginar que este processo ocorre em duas etapas: (1) separação dos íons desde o estado cristalino até ficarem no estado gasoso e (2) hidratação dos íons gasosos. O calor de solução é igual à variação de energia para estas duas etapas: $\Delta H_{sol} = U + \Delta H_{hidr}$.

**Tabela 6.5** Calores de solução de alguns compostos iônicos

| Composto | $\Delta H_{sol}$ (kJ/mol) |
|---|---|
| LiCl | −37,1 |
| $CaCl_2$ | −82,8 |
| NaCl | 4,0 |
| KCl | 17,2 |
| $NH_4Cl$ | 15,2 |
| $NH_4NO_3$ | 26,6 |

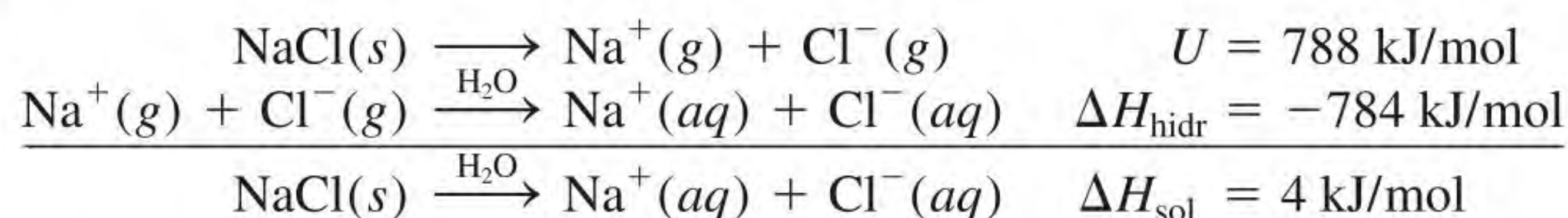
energia para separar um mol de NaCl sólido em um mol de íons $Na^+$ e um mol de íons $Cl^-$.

A seguir, os íons "gasosos" $Na^+$ e $Cl^-$ entram em contato com a água e tornam-se hidratados:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq) + \text{energia}$$

*A variação de entalpia associada ao processo de hidratação* chama-se ***calor de hidratação***, $\Delta H_{hidr}$ (o calor de hidratação é uma quantidade negativa para cátions e ânions). Aplicando a lei de Hess, é possível considerar $\Delta H_{sol}$ como a soma de duas quantidades relacionadas, a energia reticular (U) e o calor de hidratação ($\Delta H_{hidr}$), como se vê na Figura 6.11:

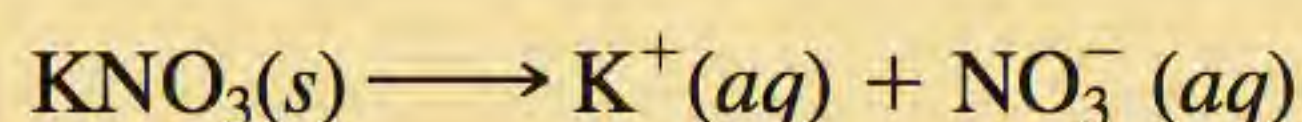
$$\Delta H_{sol} = U + \Delta H_{hidr} \tag{6.20}$$

Então,

$$\begin{array}{rcll} NaCl(s) & \longrightarrow & Na^+(g) + Cl^-(g) & U = 788 \text{ kJ/mol} \\ Na^+(g) + Cl^-(g) & \xrightarrow{H_2O} & Na^+(aq) + Cl^-(aq) & \Delta H_{hidr} = -784 \text{ kJ/mol} \\ \hline NaCl(s) & \xrightarrow{H_2O} & Na^+(aq) + Cl^-(aq) & \Delta H_{sol} = 4 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Portanto, quando se dissolve 1 mol de NaCl em água, são absorvidos 4 kJ de calor da vizinhança. Observa-se este efeito, na prática, ao verificar que o copo que contém a solução resfria ligeiramente. Na Tabela 6.5 são apresentados valores de $\Delta H_{sol}$ para vários compostos iônicos. O valor de $\Delta H_{sol}$ para um composto iônico pode ser negativo (exotérmico) ou positivo (endotérmico), dependendo da natureza do cátion e do ânion envolvidos.

### Revisão de conceitos

Utilize os dados do Apêndice 3 para calcular o calor de solução do seguinte processo:

$$KNO_3(s) \longrightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

## Calor de diluição

Quando se *dilui* uma solução previamente preparada, isto é, quando se adiciona mais solvente para baixar a concentração do soluto, mais calor é absorvido ou liberado. *O calor associado ao processo de diluição* chama-se ***calor de diluição.*** Se um determinado processo de dissolução for endotérmico e a solução for diluída novamente, *mais* calor será absorvido pela solução a partir da vizinhança. O contrário será verdadeiro para um processo de dissolução exotérmico – adicionar mais solvente para diluir a solução liberará mais calor. Assim, é preciso ter cuidado ao fazer uma diluição em laboratório. A adição de água ao ácido sulfúrico concentrado ($H_2SO_4$), para reduzir a sua concentração, pode ser perigosa pois o processo de dissolução é altamente exotérmico e o calor liberado tem um valor muito elevado. O $H_2SO_4$ concentrado é composto por 98% de ácido e 2% de água, porcentagem em massa. Quando se faz a sua diluição com água, uma quantidade considerável de calor é liberada para a vizinhança. Este processo é tão exotérmico que nunca se deve tentar diluir ácido concentrado adicionando-se água. O calor liberado poderia levar a solução à ebulição e fazê-la "esguichar". O procedimento recomendado é adicionar lentamente o ácido sulfúrico concentrado à água (agitando constantemente).

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $\Delta U = q + w$ | (6.1) | Equação que traduz a primeira lei da termodinâmica. |
| $w = -P\Delta V$ | (6.3) | Trabalho realizado durante a expansão ou compressão de um gás. |
| $H = U + PV$ | (6.6) | Definição de entalpia. |
| $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ | (6.8) | Variação de entalpia (ou energia) para um processo à pressão constante. |
| $C = mc$ | (6.11) | Definição de capacidade calorífica. |
| $q = mc\Delta t$ | (6.12) | Calor transferido em função do calor específico. |
| $q = C\Delta t$ | (6.13) | Calor transferido em função da capacidade calorífica. |
| $\Delta H^\circ_{reac} = \Sigma n\Delta H^\circ_f(\text{produtos}) - \Sigma m\Delta H^\circ_f(\text{reagentes})$ | (6.18) | Entalpia de reação padrão. |
| $\Delta H_{sol} = U + \Delta H_{hidr}$ | (6.20) | Contribuições das energias reticular e de hidratação para o calor de solução. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. Energia é a capacidade de realizar trabalho. Há muitas formas de energia e elas são interconversíveis. A lei da conservação da energia diz que a quantidade total de energia no Universo é constante.
2. Qualquer processo que libere energia para a vizinhança é chamado de exotérmico; qualquer processo que absorva calor da vizinhança é um processo endotérmico.
3. O estado de um sistema é definido por propriedades como a composição, o volume, a temperatura e a pressão. Estas propriedades são chamadas de funções de estado.
4. A variação de uma função de estado de um sistema depende apenas dos estados inicial e final do sistema e não do caminho pelo qual se deu a transformação. A energia é uma função de estado; o trabalho e o calor não.
5. A energia pode ser convertida de uma forma para outra, mas não pode ser criada ou destruída (primeira lei da termodinâmica). Em química, estamos particularmente interessados na energia térmica, na energia elétrica e na energia mecânica, que em geral está associada ao trabalho de pressão-volume.
6. A entalpia é uma função de estado. Uma variação na entalpia $\Delta H$ é igual a $\Delta U + P\Delta V$ para um processo à pressão constante.
7. A variação de entalpia ($\Delta H$, normalmente expressa em quilojoules) é uma medida do calor da reação (ou de qualquer outro processo) à pressão constante.
8. Os calores envolvidos em processos físicos e químicos são medidos em calorímetros a volume ou à pressão constante.
9. A lei de Hess diz que a variação de entalpia global de uma reação é igual à soma das variações de entalpia das etapas individuais que constituem a reação global.
10. A entalpia padrão de uma reação pode ser calculada a partir das entalpias de formação padrão dos reagentes e dos produtos.
11. O calor de solução de um composto iônico em água é a soma da energia reticular e do calor de hidratação. As grandezas relativas destas duas quantidades determinam se o processo de dissolução é endotérmico ou exotérmico. O calor de diluição é o calor absorvido ou liberado quando a solução é diluída.

## Palavras-chave

# Questões e problemas

## Definições

### *Questões de revisão*

**6.1** Defina os seguintes termos: sistema, vizinhança, sistema aberto, sistema fechado, sistema isolado, energia térmica, energia química, energia potencial, energia cinética e lei da conservação da energia.

**6.2** O que é calor? Qual é a diferença entre calor e energia térmica? Em que condições há transferência de calor de um sistema para outro?

**6.3** Quais são as unidades de energia normalmente usadas em química?

**6.4** Um caminhão, andando inicialmente a 60 quilômetros por hora, para completamente em um semáforo. Esta transformação viola a lei da conservação da energia? Explique.

**6.5** Considere as seguintes formas de energia: química, térmica, luminosa, mecânica e elétrica. Sugira maneiras de interconverter estas formas de energia.

**6.6** Descreva as interconversões de formas de energia que ocorrem nos seguintes processos: (a) Atirar uma bola ao ar e apanhá-la, (b) Acender uma lanterna, (c) Subir no teleférico até o cimo de uma montanha e descer esquiando, (d) Acender um fósforo e deixá-lo queimar.

## Variações de energia em reações químicas

### *Questões de revisão*

**6.7** Defina os seguintes termos: termoquímica, processo exotérmico e processo endotérmico.

**6.8** A estequiometria baseia-se na lei da conservação da massa. Em que lei se baseia a termoquímica?

**6.9** Descreva dois processos exotérmicos e dois processos endotérmicos.

**6.10** As reações de decomposição são normalmente endotérmicas enquanto as reações de combinação são normalmente exotérmicas. Dê uma explicação qualitativa para estas tendências.

## Primeira lei da termodinâmica

### *Questões de revisão*

**6.11** Em que princípio se baseia a primeira lei da termodinâmica? Explique as convenções de sinal na equação $\Delta U = q + w$.

**6.12** Explique o que se entende por função de estado. Dê dois exemplos de grandezas que sejam funções de estado e dois que não sejam.

**6.13** A energia interna de um gás ideal depende apenas da sua temperatura. Faça uma análise do seguinte processo de acordo com a primeira lei. Uma amostra de um gás ideal expande-se contra a pressão atmosférica à temperatura constante. (a) O gás realiza trabalho sobre a vizinhança? (b) Há transferência de calor entre o sistema e a vizinhança? Se houver, em que direção? (c) Qual é o valor de $\Delta U$ do gás neste processo?

**6.14** Considere as seguintes transformações.

(a) $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$

(b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

(c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$

(d) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$

Em qual das reações, à pressão constante, há trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança? E pela vizinhança sobre o sistema? Em qual delas não há realização de trabalho?

### *Problemas*

**6.15** Uma amostra de nitrogênio gasoso expande-se do seu volume inicial de 1,6 L para 5,4 L à temperatura constante. Calcule o trabalho realizado em joules se o gás se expandir (a) contra o vácuo, (b) contra uma pressão constante de 0,80 atm e (c) contra uma pressão constante de 3,7 atm.

**6.16** Um gás com o volume inicial de 26,7 mL expande-se até 89,3 mL à temperatura constante. Calcule o trabalho realizado (em joules) se o gás se expandir (a) contra o vácuo, (b) contra uma pressão constante de 1,5 atm e (c) contra uma pressão constante de 2,8 atm.

**6.17** Um gás expande-se e realiza o trabalho *P-V* de 325 J sobre a vizinhança. Simultaneamente, absorve 127 J de calor da vizinhança. Calcule a variação de energia do gás.

**6.18** O trabalho feito para comprimir um gás é 74 J. Consequentemente, 26 J de calor são liberados para a vizinhança. Calcule a variação de energia do gás.

**6.19** Calcule o trabalho realizado quando são dissolvidos 50,0 g de estanho em um excesso de ácido a 1,00 atm e 25°C:

$$Sn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Suponha que o gás tem comportamento de gás ideal.

**6.20** Calcule o trabalho realizado, em joules, quando 1,0 mol de água se vaporiza a 1,0 atm e 100°C. Suponha que o volume da água é desprezível comparado com o do vapor a 100°C e que o gás se comporta como um gás ideal.

## Entalpia das reações químicas

### *Questões de revisão*

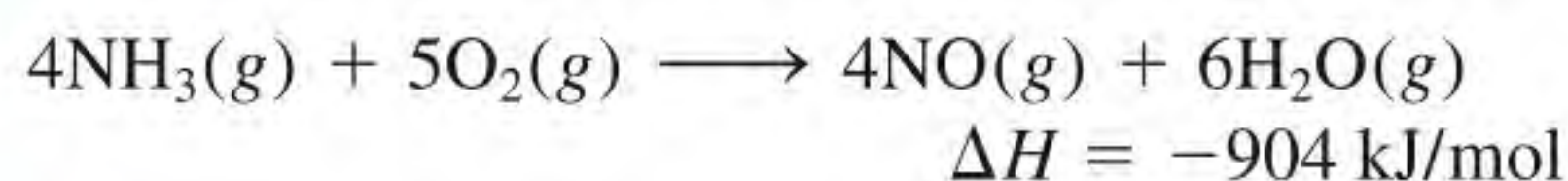
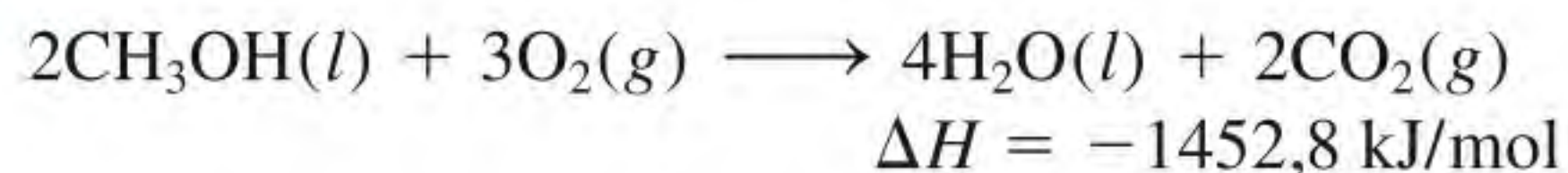
**6.21** Defina os seguintes termos: entalpia e entalpia de reação. Em que condição o calor de uma reação iguala a variação de entalpia dessa mesma reação?

**6.22** Por que é importante indicar o estado físico (isto é, gasoso, líquido, sólido ou aquoso) de todas as substâncias ao escrever as reações termoquímicas?

**6.23** Explique o significado da seguinte equação química:

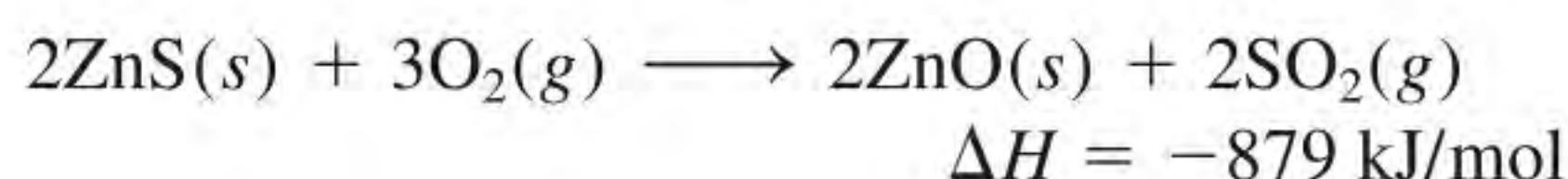
$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g) \quad \Delta H = -904 \text{ kJ/mol}$$

**6.24** Considere a seguinte reação:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(l) + 2CO_2(g) \quad \Delta H = -1452{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Qual é o valor de $\Delta H$ se (a) a equação for multiplicada por 2, (b) o sentido da reação for invertido, de modo que os produtos se transformam nos reagentes e vice-versa, e (c) o produto for vapor de água em vez de água?

### *Problemas*

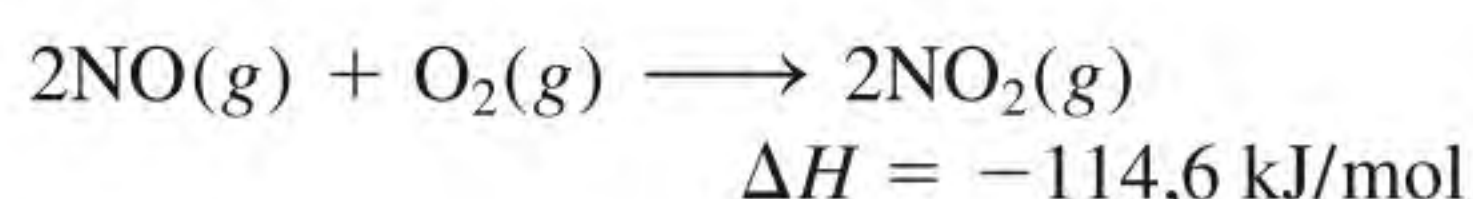
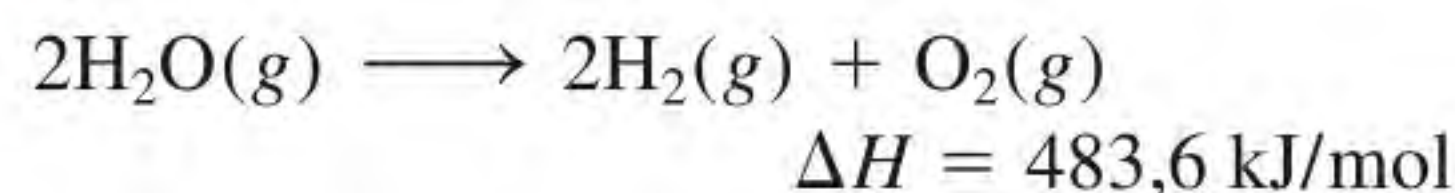
**6.25** O primeiro passo na recuperação industrial do zinco a partir do minério de sulfeto de zinco é a calcinação, isto é, a conversão de ZnS em ZnO por aquecimento:

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g) \quad \Delta H = -879 \text{ kJ/mol}$$

Calcule o calor liberado (em kJ) por grama de ZnS calcinado.

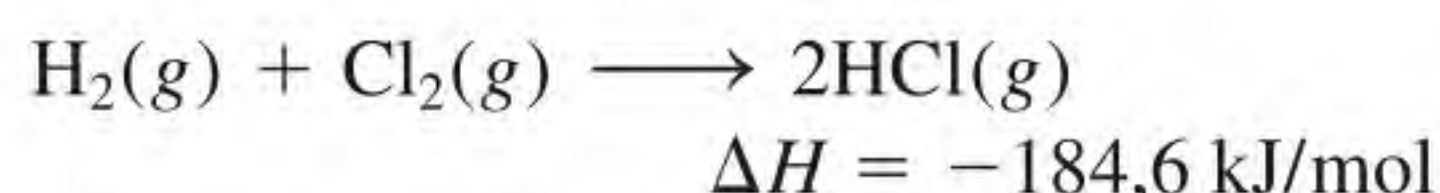
**6.26** Determine a quantidade de calor (em kJ) liberada quando $1{,}26 \times 10^4$ g de $NO_2$ são produzidos de acordo com a equação

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad \Delta H = -114{,}6 \text{ kJ/mol}$$

**6.27** Considere a reação

$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = 483{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Se 2,0 mols de $H_2O(g)$ são convertidos em $H_2(g)$ e $O_2(g)$ contra uma pressão de 1,0 atm a 125°C, determine o valor de $\Delta U$ para esta reação.

**6.28** Considere a reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \quad \Delta H = -184{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Se 3 mols de $H_2$ reagirem com 3 mols de $Cl_2$ para formar HCl, calcule o trabalho realizado (em joules) contra a pressão de 1,0 atm a 25°C. Qual é o valor de $\Delta U$ para esta reação? Suponha que a reação é completa.

## Calorimetria

### *Questões de revisão*

**6.29** Qual é a diferença entre calor específico e capacidade calorífica? Quais são as unidades para estas duas grandezas? Qual é a propriedade intensiva e a qual é a propriedade extensiva?

**6.30** Defina calorimetria e descreva dois calorímetros comumente utilizados. Por que é importante conhecer a capacidade calorífica do calorímetro em uma medida calorimétrica? Como determinar este valor?

### *Problemas*

**6.31** Considere os seguintes dados:

| Metal | Al | Cu |
|---|---|---|
| Massa (g) | 10 | 30 |
| Calor Específico (J/g · °C) | 0,900 | 0,385 |
| Temperatura (°C) | 40 | 60 |

Quando estes dois metais são colocados em contato, qual das seguintes afirmações ocorre?

(a) O calor fluirá do Al para Cu porque Al tem um calor específico maior.

(b) O calor fluirá do Cu para Al porque Cu tem uma massa maior.

(c) O calor fluirá do Cu para Al porque Cu tem uma capacidade calorífica maior.

(d) O calor fluirá do Cu para Al porque Cu tem uma temperatura superior.

(e) Não haverá fluxo de calor em qualquer sentido.

**6.32** Um fragmento de prata com a massa de 362 g tem uma capacidade calorífica de 85,7 J/°C. Qual é o calor específico da prata?

**6.33** Um pedaço de cobre metálico com a massa de 6,22 kg é aquecido de 20,5°C para 324,3°C. Calcule o calor (em kJ) absorvido pelo metal.

**6.34** Calcule a quantidade de calor liberada (em kJ) quando 366 g de mercúrio são resfriados de 77,0°C para 12,0°C.

**6.35** Coloca-se uma folha de ouro com 10,0 g e à temperatura de 18,0°C sobre uma folha de ferro com 20,0 g e à temperatura de 55,6°C. Qual é a temperatura final dos dois metais combinados? Suponha que não há perdas de calor para a vizinhança. (*Sugestão:* o calor absorvido pelo ouro deve ser igual ao calor perdido pelo ferro. O calor específico dos metais é dado na Tabela 6.2.)

**6.36** A uma amostra de água a 23,4°C em um calorímetro à pressão constante, com capacidade calorífica desprezível, é adicionado um pedaço com 12,1 g de alumínio, cuja temperatura é 81,7°C. Se a temperatura final da água for 24,9°C, calcule a massa de água no calorímetro. (Sugestão: Ver Tabela 6.2.)

**6.37** Faz-se a combustão de uma amostra de 0,1375 g de magnésio sólido em um calorímetro de bomba a volume constante que tem uma capacidade calorífica de 3024 J/°C. A temperatura aumenta em 1,126°C. Calcule o calor liberado na combustão do Mg em kJ/g e em kJ/mol.

**6.38** Uma quantidade de 85,0 mL de HCl 0,900 M é misturada com 85,0 mL de KOH 0,900 M em um calorímetro à pressão constante que tem uma capacidade calorífica de 325 J/°C. Se as temperaturas iniciais de ambas as soluções são as mesmas a 18,24°C, qual é a temperatura final da mistura das soluções? O calor de neutralização é −56,2 kJ/mol. Pressuponha que a densidade e o calor específico das soluções são os mesmos que o da água.

## Entalpia padrão de formação e de reação

### *Questões de revisão*

**6.39** Qual é o significado de estado padrão?

**6.40** Como se determinam as entalpias padrão de um elemento e de um composto?

**6.41** Defina entalpia padrão de uma reação.

**6.42** Escreva a equação para calcular a entalpia de uma reação. Defina todos os termos.

**6.43** Defina a lei de Hess. Explique, com um exemplo, a utilidade da lei de Hess em termoquímica.

**6.44** Descreva como os químicos usam a lei de Hess para determinar o $\Delta H_f^\circ$ de um composto medindo o seu calor (entalpia) de combustão.

### *Problemas*

**6.45** Qual das seguintes entalpias padrão de formação é diferente de zero a 25°C? $Na(s)$, $Ne(g)$, $CH_4(g)$, $S_8(s)$, $Hg(l)$, $H(g)$.

**6.46** Os valores de $\Delta H_f^\circ$ dos dois alótropos de oxigênio, $O_2$ e $O_3$, são 0 e 142,2 kJ/mol, respectivamente, a 25°C. Qual é a forma mais estável a esta temperatura?

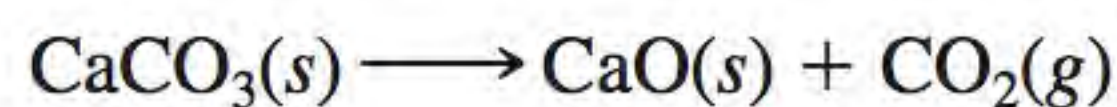
**6.47** Qual é a maior quantidade negativa a 25°C: $\Delta H_f^\circ$ para $H_2O\ (l)$ ou $\Delta H_f^\circ$ para $H_2O(g)$?

**6.48** Indique se o valor de $\Delta H_f^\circ$ é maior, menor ou igual a zero para estes elementos a 25°C: (a) $Br_2(g)$; $Br2(l)$, (b) $I_2(g)$; $I_2(s)$.

**6.49** Os compostos com valores de $\Delta H_f^\circ$ negativos são, em geral, mais estáveis do que os que têm valores de $\Delta H_f^\circ$ positivos. $H_2O_2(l)$ tem um $\Delta H_f^\circ$ negativo (ver Tabela 6.4). Por que, então, $H_2O_2(l)$ tem a tendência de se decompor em $H_2O(l)$ e $O_2(g)$?

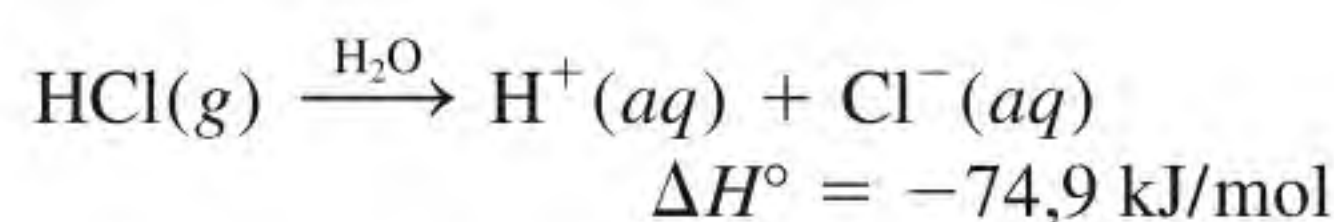
**6.50** Sugira como medir os valores de $\Delta H_f^\circ$ de $Ag_2O(s)$ e $CaCl_2(s)$ a partir dos seus elementos, indicando as equações apropriadas. Não são necessários cálculos.

**6.51** Calcule o calor de decomposição para o seguinte processo à pressão constante e a 25°C:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

(Procure os valores da entalpia padrão de formação dos reagentes e dos produtos na Tabela 6.4.)

**6.52** As entalpias padrão de formação dos íons em soluções aquosas são obtidas arbitrariamente, atribuindo o valor zero aos íons $H^+$, isto é, $\Delta H_f^\circ[H^+(aq)] = 0$.

(a) Para a seguinte reação

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H^\circ = -74{,}9 \text{ kJ/mol}$$

calcule $\Delta H_f^\circ$ para os íons $Cl^-$.

(b) Sabendo que $\Delta H_f^\circ$ para os íons $OH^-$ é $-229{,}6$ kJ/mol, calcule a entalpia de neutralização quando se titula 1 mol de um ácido forte monoprótico (como HCl) com 1 mol de uma base forte (como o KOH) a 25°C.

**6.53** Calcule os calores das seguintes reações de combustão, a partir das entalpias padrão de formação apresentadas no Apêndice 3:

(a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

(b) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

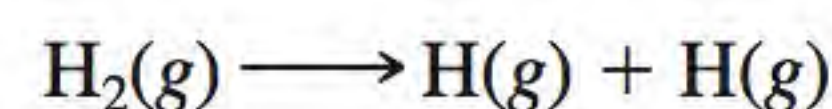
**6.54** Calcule os calores das seguintes reações de combustão, a partir das entalpias padrão de formação apresentadas no Apêndice 3:

(a) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

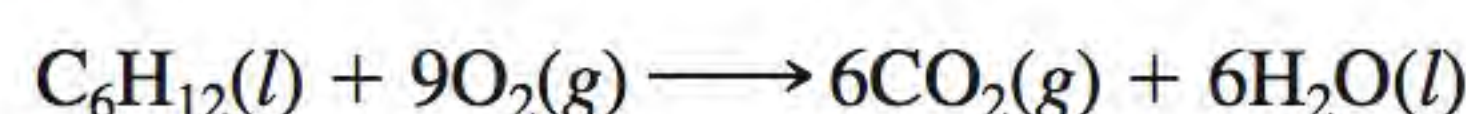
(b) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$

**6.55** Metanol, etanol e *n*-propanol são três álcoois comuns. Quando 1,00 g de cada um destes álcoois entra em combustão com o ar, libera-se calor, conforme mostrado pelos seguintes dados: (a) metanol ($CH_3OH$): $-22{,}6$ kJ; (b) etanol ($C_2H_5OH$): $-29{,}7$ kJ; (c) *n*-propanol ($C_3H_7OH$): $-33{,}4$ kJ. Calcule o calor de combustão de cada um destes álcoois em kJ/mol.

**6.56** A variação de entalpia para a reação padrão

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g)$$

é 436,4 kJ. Calcule a entalpia padrão de formação do hidrogênio atômico (H).

**6.57** A partir das entalpias padrão de formação, calcule $\Delta H_{reac}^\circ$ da reação

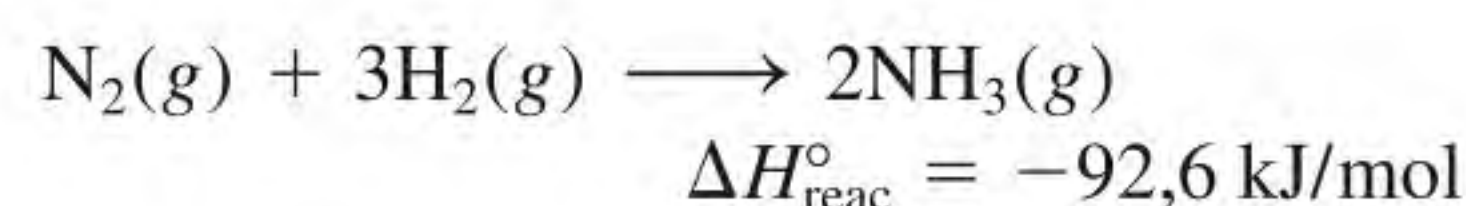
$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Para $C_6H_{12}(l)$, $\Delta H_f^\circ = -151{,}9$ kJ/mol.

**6.58** Pentaborano-9, $B_5H_9$, é um líquido incolor e muito reativo que se inflama ou até explode quando exposto ao oxigênio. A reação é

$$2B_5H_9(l) + 12O_2(g) \longrightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(l)$$

Calcule o calor liberado (em quilojoules) por grama de composto que reage com o oxigênio. A entalpia padrão de formação do $B_5H_9$ é 73,2 kJ/mol.

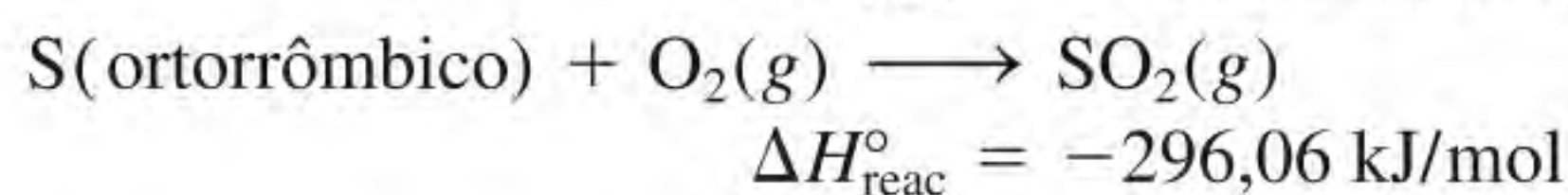
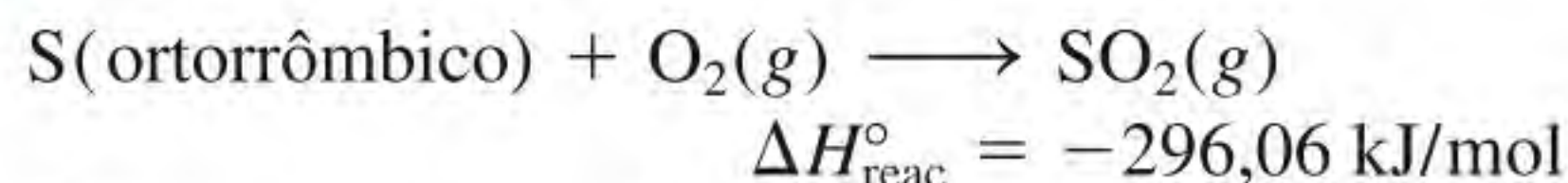
**6.59** Qual é a quantidade de calor liberada (em kJ) quando se produz $1{,}26 \times 10^4$ g de amônia, de acordo com a seguinte equação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H_{reac}^\circ = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Suponha que a reação se dá em condições padrão à temperatura de 25°C.

**6.60** A 850°C, $CaCO_3$ sofre uma decomposição substancial para dar CaO e $CO_2$. Supondo que os valores de $\Delta H_f^\circ$ dos reagentes e dos produtos a 850°C são os mesmos que a 25°C, calcule a variação de entalpia (em kJ) se forem produzidos 66,8 g de $CO_2$ em uma reação.

**6.61** A partir dos seguintes dados:

$$S(\text{ortorrômbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -296{,}06 \text{ kJ/mol}$$

$$S(\text{ortorrômbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -296{,}06 \text{ kJ/mol}$$

calcule a variação de entalpia da transformação

$$S(\text{ortorrômbico}) \longrightarrow S(\text{monoclínico})$$

(Monoclínico e ortorrômbico são duas formas alotrópicas do enxofre elementar.)

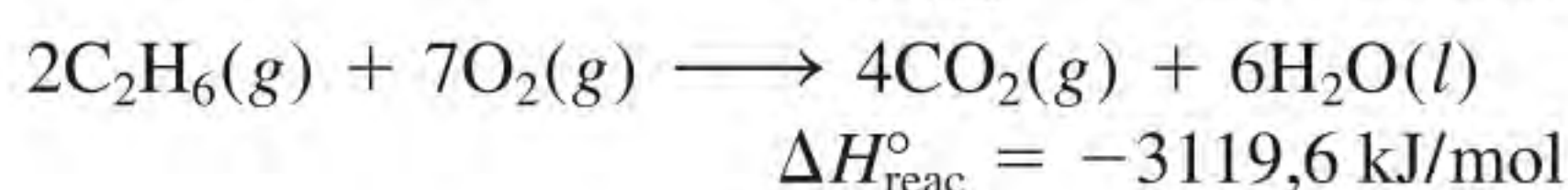
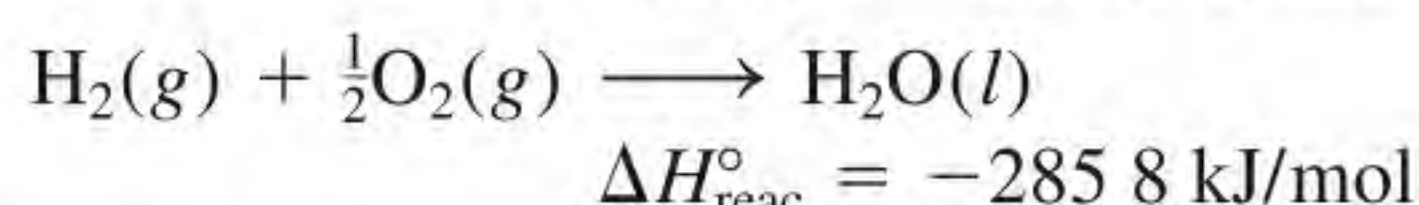
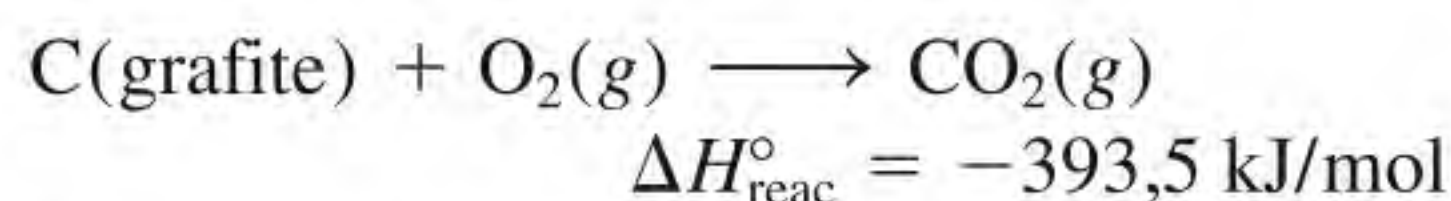
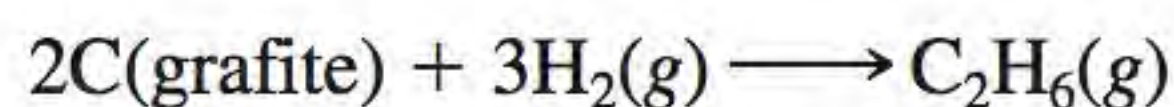
**6.62** A partir dos seguintes dados:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285\ 8 \text{ kJ/mol}$$

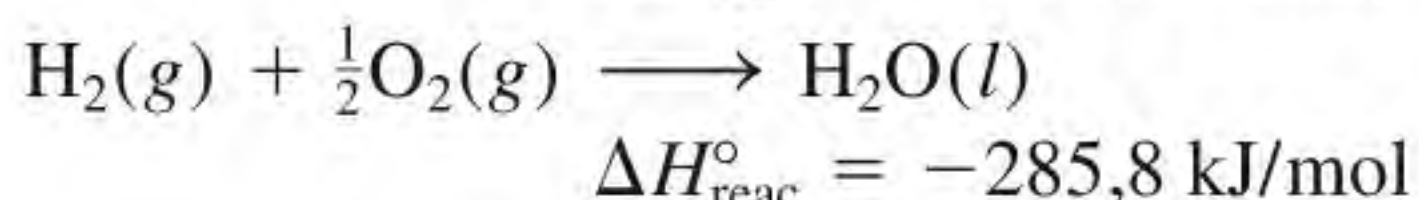
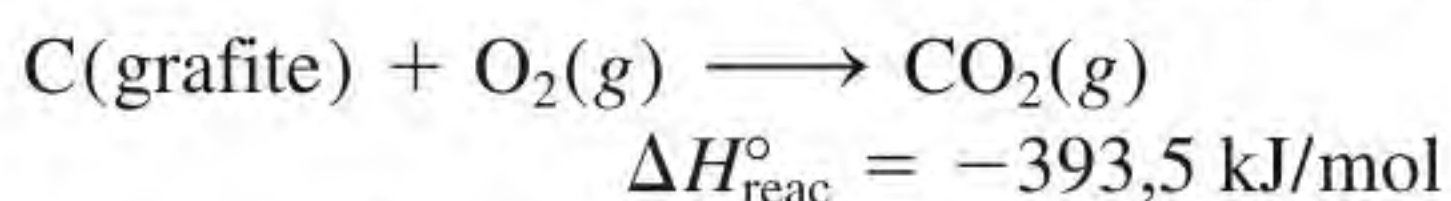
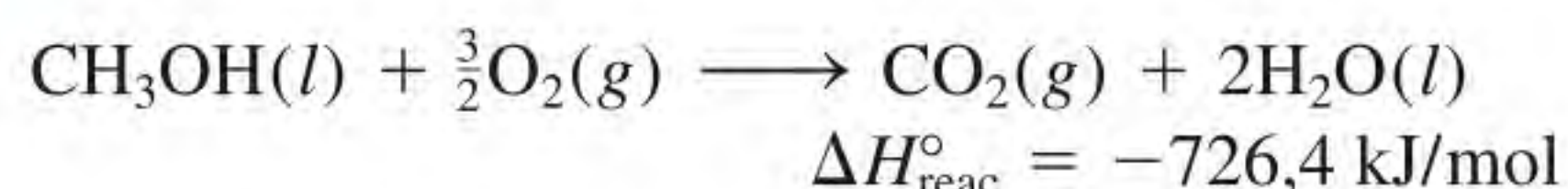
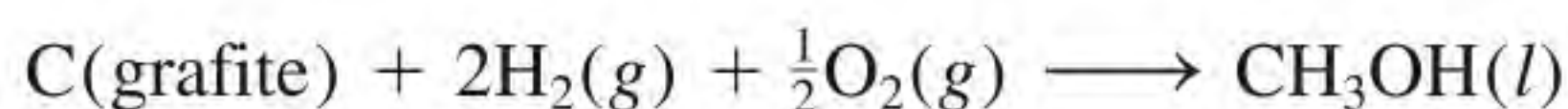
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -3119{,}6 \text{ kJ/mol}$$

calcule a variação de entalpia da reação

$$2C(\text{grafite}) + 3H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

**6.63** A partir dos seguintes calores de combustão,

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -726{,}4 \text{ kJ/mol}$$

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

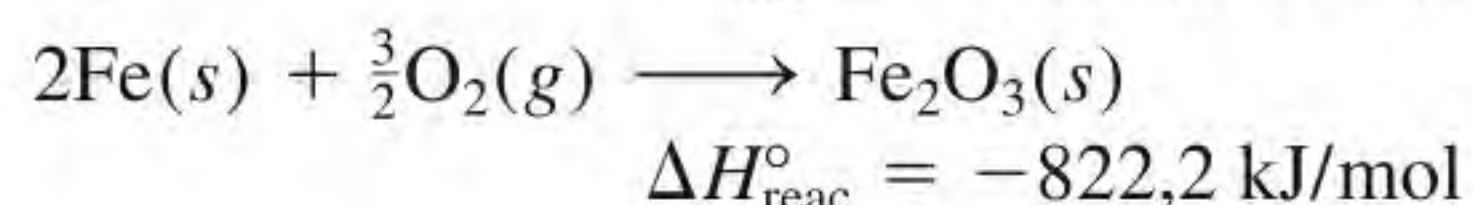
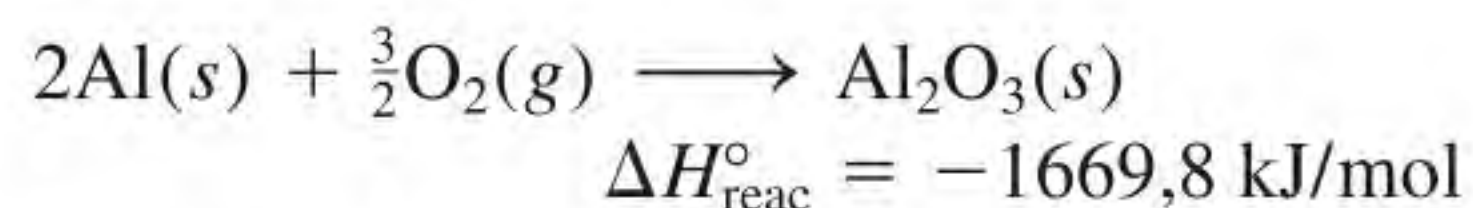
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

calcule a entalpia de formação do metanol ($CH_3OH$) a partir dos seus elementos:

$$C(\text{grafite}) + 2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

**6.64** Calcule a variação da entalpia padrão da reação

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

sabendo que

$$2Al(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -1669{,}8 \text{ kJ/mol}$$

$$2Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -822{,}2 \text{ kJ/mol}$$

## Calores de solução e de diluição

### *Questões de revisão*

**6.65** Defina os seguintes termos: entalpia de solução, calor de hidratação, energia reticular, calor de diluição.

**6.66** Por que a energia reticular de um sólido é sempre uma quantidade positiva? Por que o calor de hidratação dos íons é sempre uma quantidade negativa?

**6.67** Considere dois compostos iônicos *A* e *B*. *A* tem uma energia reticular superior à de *B*. Qual dos dois compostos é mais estável?

**6.68** O $Mg^{2+}$ é um cátion menor do que $Na^+$ e possui também uma carga positiva maior. Qual das duas espécies tem maior energia de hidratação (em kJ/mol)? Explique.

**6.69** Considere a dissolução de um composto iônico em água, como o fluoreto de potássio. Divida o processo nas seguintes etapas: separação dos cátions e dos ânions na fase de vapor e hidratação dos íons em meio aquoso. Discuta as variações de energia associadas a cada etapa. Como o calor de solução de KF depende das grandezas relativas destas duas quantidades? Em que lei se baseia essa relação?

**6.70** Por que é perigoso adicionar água a um ácido concentrado, como o ácido sulfúrico, em um processo de diluição?

## Problemas adicionais

**6.71** Qual dos seguintes elementos não tem $\Delta H^\circ_f = 0$ a 25°C?

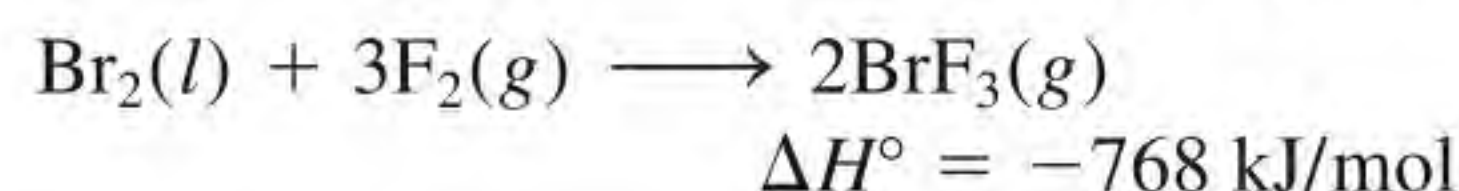
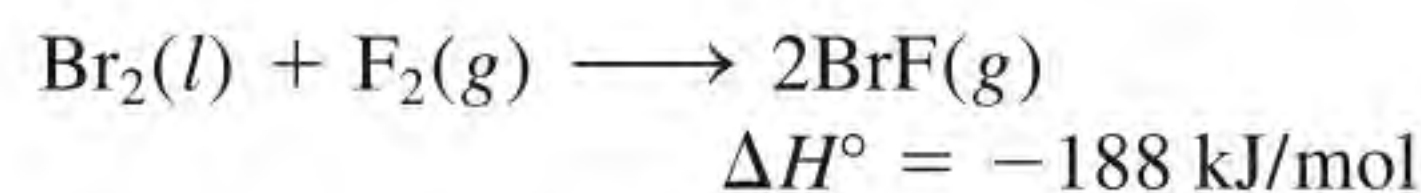
$He(g)$ $Fe(s)$ $Cl(g)$ $S_8(s)$ $O_2(g)$ $Br_2(l)$

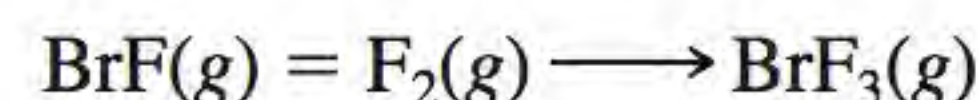
**6.72** Calcule o trabalho realizado pela expansão quando 3,70 mols de etanol são convertidos a vapor no seu ponto de ebulição (78,3°C) e 1,0 atm.

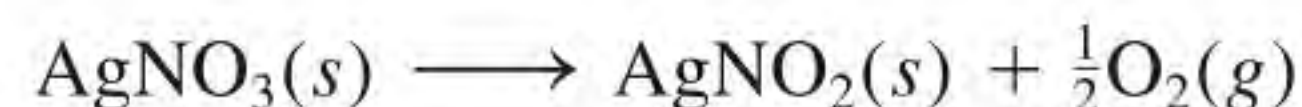
**6.73** A convenção de atribuir arbitrariamente o valor zero à entalpia da forma mais estável de cada elemento, a 25°C, é uma maneira conveniente de lidar com as entalpias das reações. Explique por que esta convenção não pode ser aplicada a reações nucleares.

**6.74** Dadas as equações termoquímicas:

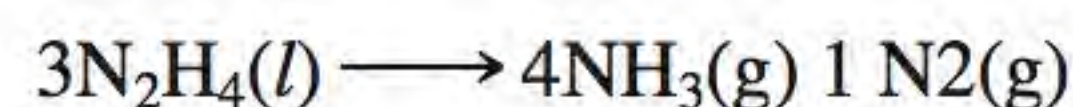
$$Br_2(l) + F_2(g) \longrightarrow 2BrF(g) \quad \Delta H^\circ = -188 \text{ kJ/mol}$$

$$Br_2(l) + 3F_2(g) \longrightarrow 2BrF_3(g) \quad \Delta H^\circ = -768 \text{ kJ/mol}$$

calcule o $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ da reação

$$BrF(g) = F_2(g) \longrightarrow BrF_3(g)$$

**6.75** A variação padrão da entalpia $\Delta H^\circ$ para a decomposição térmica do nitrato de prata, de acordo com a equação seguinte, é +78,67 kJ.

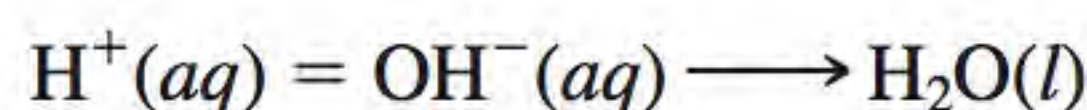
$$AgNO_3(s) \longrightarrow AgNO_2(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

A entalpia padrão de formação de $AgNO_3(s)$ é −123,02 kJ/mol. Calcule a entalpia padrão de formação de $AgNO_2(s)$.

**6.76** A hidrazina, $N_2H_4$, decompõe-se de acordo com a seguinte equação:

$$3N_2H_4(l) \longrightarrow 4NH_3(g)\ 1\ N2(g)$$

**(a)** Sabendo que a entalpia padrão de formação da hidrazina é 50,42 kJ/mol, calcule $\Delta H^\circ$para a sua decomposição. (b) A combustão em oxigênio da hidrazina e da amônia produz $H_2O(l)$ e $N_2(g)$. Escreva as equações

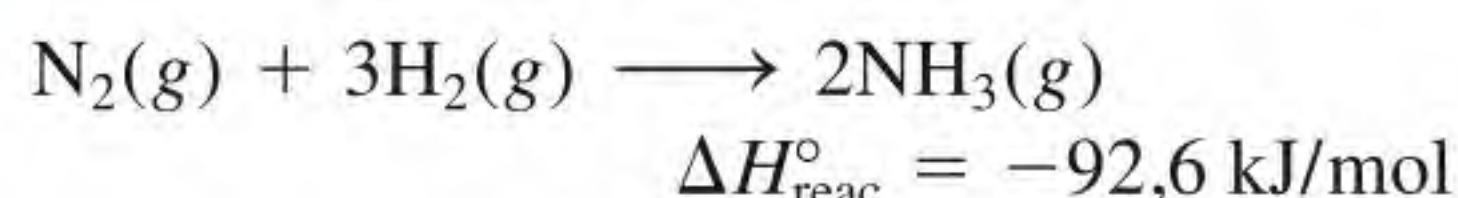
balanceadas para cada um destes processos e calcule $\Delta H°$ para cada um deles. Em termos de massa (por kg), qual dos dois compostos, hidrazina ou amônia, seria o melhor combustível?

**6.77** Foram misturados $2,00 \times 10^2$ mL de HCl 0,862 $M$ com um volume igual de $Ba(OH)_2$ 0,431 $M$ em um calorímetro à pressão constante com capacidade calorífica desprezível. A temperatura inicial das soluções de HCl e de $Ba(OH)_2$ é a mesma, 20,48°C. Para o processo

$$H^+(aq) = OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

o calor de neutralização é −56,2 kJ/mol. Qual é a temperatura final da solução mista?

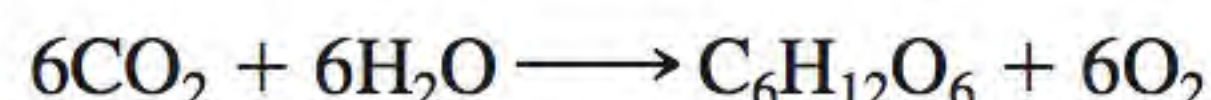
**6.78** Foi adicionada uma amostra de 3,53 g de nitrato de amônio ($NH_4NO_3$) a 80,0 mL de água em um calorímetro à pressão constante com capacidade calorífica desprezível. Como resultado, a temperatura da água caiu de 21,6°C para 18,1°C. Calcule o calor de solução ($\Delta H_{sol}$) do nitrato de amônio.

**6.79** Considere a reação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H°_{reac} = -92,6 \text{ kJ/mol}$$

Se 2,0 mols de $N_2$ reagirem com 6,0 mols de $H_2$ para formar $NH_3$, calcule o trabalho realizado (em joules) contra a pressão de 1,0 atm a 25°C. Qual é o valor de $\Delta E$ para esta reação? Suponha que a reação é completa.

**6.80** Calcule o calor liberado quando 2,00 L de $Cl_2(g)$ com uma densidade de 1,88 g/L reagem com sódio em excesso a 25°C e 1 atm para formar cloreto de sódio.

**6.81** A fotossíntese produz glicose, $C_6H_{12}O_6$, e oxigênio a partir de dióxido de carbono e água:

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

(a) Como você determinaria experimentalmente o valor de $\Delta H°_{reac}$ para esta reação? (b) A radiação solar produz cerca de $7,0 \times 10^{14}$ kg de glicose por ano na Terra. Qual é o valor de $\Delta H°$ correspondente?

**6.82** Uma amostra de 2,10 mols de ácido acético cristalino, inicialmente a 17,0°C, funde a esta temperatura e depois é aquecida até 118,1°C (seu ponto de ebulição normal) a 1,00 atm. A amostra vaporiza a 118,1°C e depois é resfriada rapidamente até 17,0°C, recristalizando-se. Calcule $\Delta H°$para o processo global conforme descrito.

**6.83** Calcule o trabalho realizado, em joules, para a reação

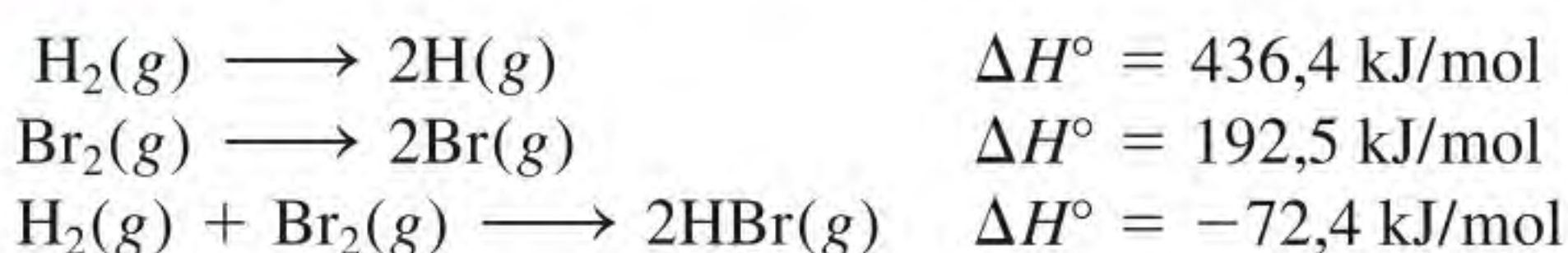
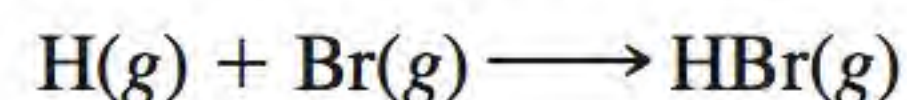
$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

quando 0,34 g de Na reage com água para formar hidrogênio a 0°C e 1,0 atm.

**6.84** A partir dos seguintes dados:

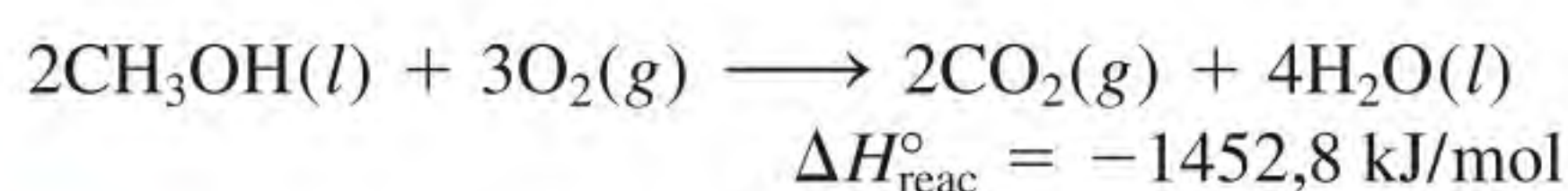
$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H° = 436,4 \text{ kJ/mol}$$
$$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g) \qquad \Delta H° = 192,5 \text{ kJ/mol}$$
$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g) \qquad \Delta H° = -72,4 \text{ kJ/mol}$$

Calcule $\Delta H°$ para a reação

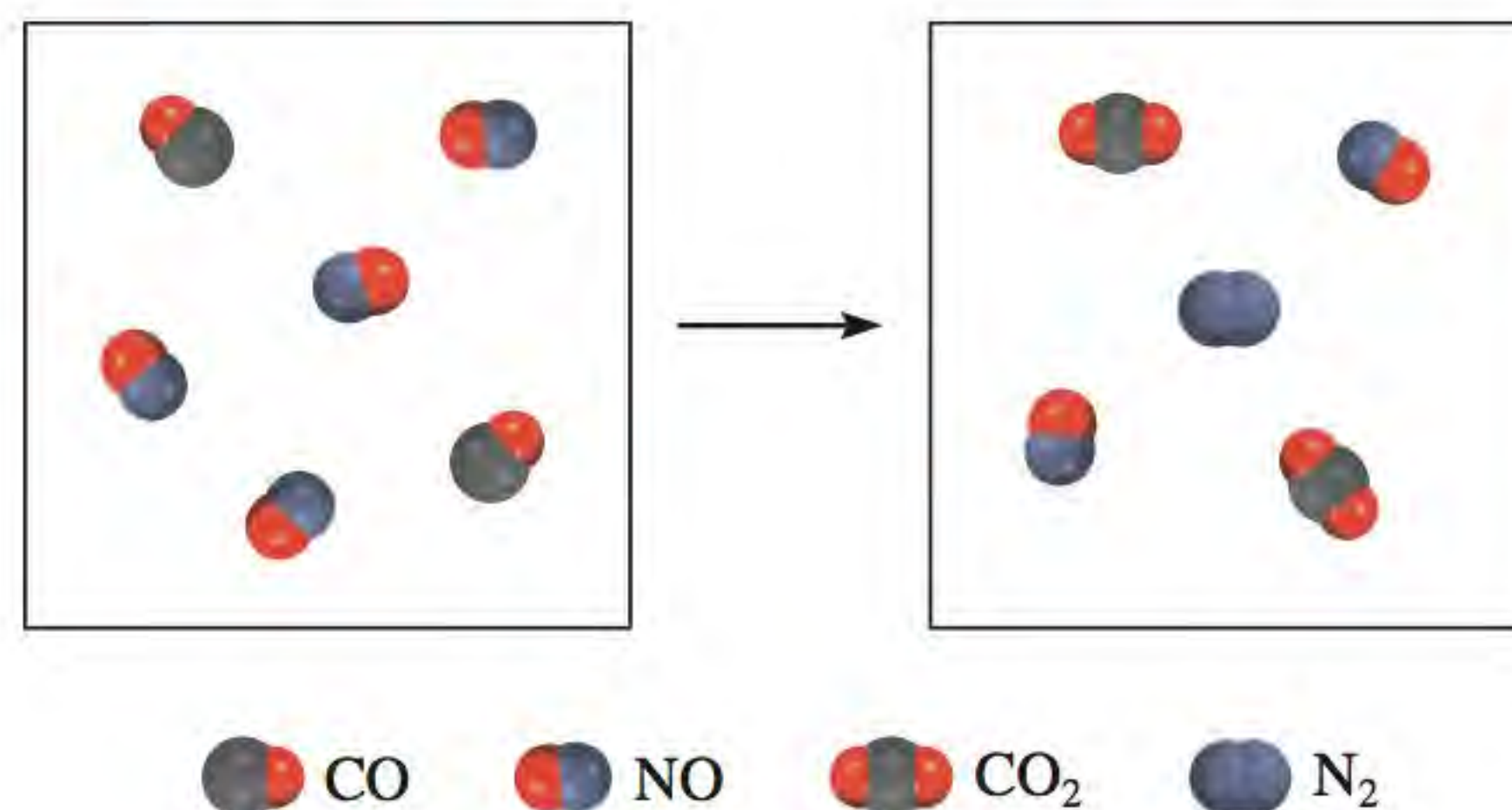
$$H(g) + Br(g) \longrightarrow HBr(g)$$

**6.85** Uma mistura gasosa tem porcentagem em massa de 28,4 mols de hidrogênio e de 71,6 mols de metano. Uma amostra gasosa de 15,6 L, medida a 19,4°C e a 2,23 atm, entra em combustão com o ar. Calcule o calor liberado.

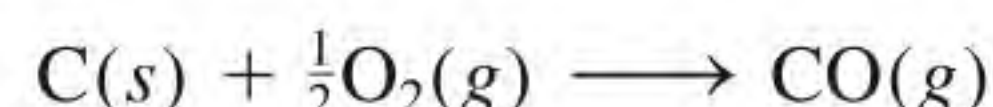
**6.86** Quando 2,740 g de Ba reagem com $O_2$ a 298 K e a 1 atm para formar BaO, são liberados 11,14 kJ de calor. Qual é o $\Delta H°_f$ de BaO?

**6.87** O metanol ($CH_3OH$) é um solvente orgânico que também é utilizado como combustível nos motores de alguns automóveis. Calcule a entalpia padrão de formação do metanol a partir dos seguintes dados:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H°_{reac} = -1452,8 \text{ kJ/mol}$$

**6.88** Uma amostra de 44,0 g de um metal desconhecido a 99,0°C foi colocada em um calorímetro à pressão constante contendo 80,0 g de água a 24,0°C. Verificou-se que a temperatura final do sistema era 28,4°C. Calcule o calor específico do metal. (A capacidade calorífica do calorímetro é 12,4 J/°C.)

**6.89** Utilizando os dados do Apêndice 3, calcule a alteração de entalpia da reação gasosa apresentada a seguir. (*Sugestão:* Determine primeiro o reagente limitante.)

CO NO $CO_2$ $N_2$

**6.90** O gasogênio (monóxido de carbono) é produzido pela passagem de ar sobre coque ao rubro:

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

O gás de água (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) é preparado pela passagem de vapor de água sobre coque ao rubro:

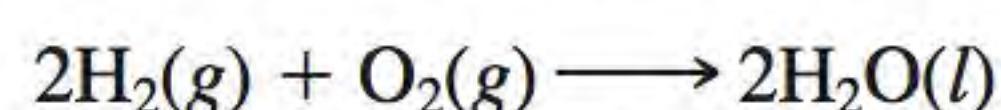
$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Durante muitos anos, tanto o gasogênio como o gás de água foram usados como combustíveis na indústria e nas cozinhas domésticas. A produção destes gases em larga escala foi feita em alternância, isto é, produziu-se primeiro o gasogênio e em seguida o gás de água, e assim sucessivamente. Com base na termoquímica, explique por que se adotou este procedimento.

**6.91** Compare os calores produzidos pela combustão completa de 1 mol de metano ($CH_4$) e de 1 mol de gás de água (0,50 mol de $H_2$ e 0,50 mol de CO) nas mesmas

condições. Com base na sua resposta, diga por que o metano é o melhor combustível. Você consegue sugerir duas outras razões que o levem a escolher o metano em relação ao gás de água como combustível?

**6.92** A chamada economia do hidrogênio baseia-se na produção de hidrogênio a partir da água usando energia solar. A combustão do gás faz-se de acordo com a equação:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Uma das principais vantagens de usar hidrogênio como combustível é o fato de ele não ser poluente. Uma grande desvantagem é que ele é um gás e, portanto, é mais difícil de armazenar do que os líquidos ou os sólidos. Calcule o volume de hidrogênio, a 25°C e 1,00 atm, necessário para produzir uma quantidade de energia equivalente à obtida na combustão de um galão de octano ($C_8H_{18}$). A densidade do octano é 2,66 kg/galão e a sua entalpia padrão de formação é −249,9 kJ/mol. (1 galão = 3,785 L.)

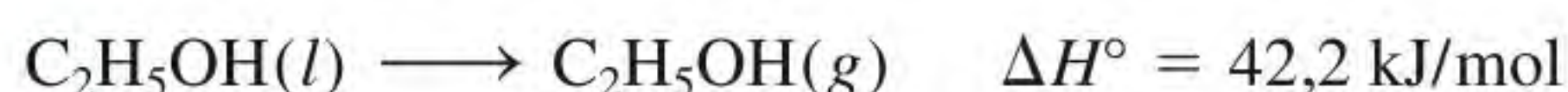
**6.93** O etanol ($C_2H_5OH$) e a gasolina (considerada como octano puro, $C_8H_{18}$) são usados como combustíveis para automóveis. Se a gasolina for vendida a 4,50 euros por galão, qual será o preço do etanol necessário para produzir a mesma quantidade de calor por euro? A densidade e o $\Delta H_f^\circ$ do octano são 0,7025 g/mL e −249,9 kJ/mol e do etanol são 0,7894 g/mL e −277,0 kJ/mol, respectivamente. (1 galão = 3,785 L.)

**6.94** Que volume de etano ($C_2H_6$), medido a 23,0°C e 752 mmHg, seria necessário para aquecer por combustão 855 g de água de 25°C a 98,0°C?

**6.95** Se a energia é conservada, como pode haver uma crise energética?

**6.96** O calor de vaporização de um líquido ($H_{vap}$) é a energia necessária para vaporizar 1,00 g de líquido a seu ponto de ebulição. Em um experimento, 60,0 g de nitrogênio líquido (ponto de ebulição −196°C) foram colocados em um copo de isopor contendo $2,00 \times 10^2$ g de água a 55,3°C. Calcule o calor molar de vaporização do nitrogênio líquido se a temperatura final da água for 41,0°C.

**6.97** Explique a razão do resfriamento que se sente quando se esfrega etanol na pele, sabendo que

$$C_2H_5OH(l) \longrightarrow C_2H_5OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 42,2 \text{ kJ/mol}$$

**6.98** Qual das seguintes reações tem $\Delta H^\circ_{reac} = \Delta H_f^\circ$?

(a) $H_2(g) + S(\text{ortorrômbico}) \longrightarrow H_2S(g)$

(b) $C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

(c) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow H_2O(l) + Cu(s)$

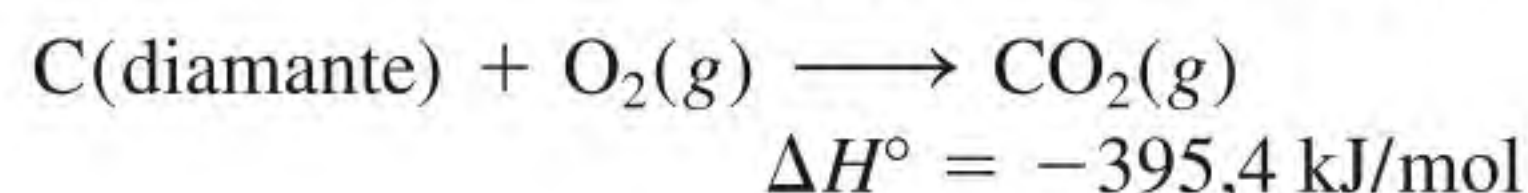
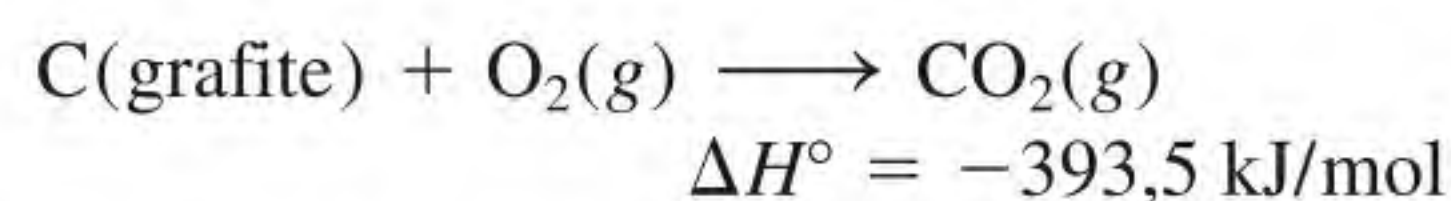
(d) $O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$

**6.99** Calcule o trabalho realizado (em joules) quando 1,0 mol de água congela a 0°C e 1,0 atm. Os volumes de 1 mol de água e de 1 mol de gelo a 0°C são 0,0180 L e 0,0196 L, respectivamente.

**6.100** Uma quantidade de 0,020 mol de um gás, inicialmente a 20°C em um volume de 0,050 L, sofre uma expansão à temperatura constante até o seu volume ser de 0,50 L. Calcule o trabalho feito (em joules) pelo gás ao expandir-se (a) contra o vácuo e (b) contra uma pressão constante de 0,20 atm. (c) Se deixássemos expandir o gás sem restrições em (b) até que que sua pressão fosse igual à pressão externa, qual seria o seu volume final quando a expansão parasse e qual seria o trabalho realizado?

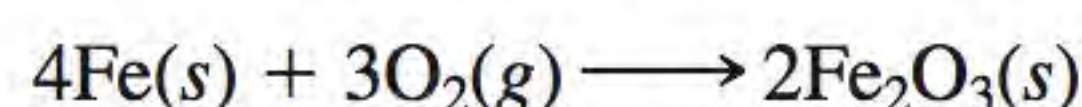
**6.101** Calcule a entalpia padrão de formação do diamante, sabendo que

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -395,4 \text{ kJ/mol}$$

**6.102** (a) Os compartimentos de um congelador devem estar completamente cheios de alimentos para uma utilização mais eficiente. Qual é a base termodinâmica para este procedimento? (b) Começando à mesma temperatura, o chá e o café permanecem quentes por muito mais tempo em um recipiente térmico do que uma sopa de frango. Explique.

**6.103** Calcule a variação padrão de entalpia para o processo de fermentação (ver Problema 3.72).

**6.104** Os esquiadores e as pessoas envolvidas em atividades ao ar livre em climas frios dispõem de "sacos" quentes portáteis. A embalagem de papel permeável ao ar contém uma mistura de ferro em pó, cloreto de sódio e outros componentes, todos ligeiramente umedecidos com água. A reação exotérmica que origina o calor é muito comum – o enferrujamento do ferro:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

Quando se remove o invólucro de plástico, as moléculas de $O_2$ penetram através do papel e dão início à reação. Um saco típico contém 250 g de ferro e pode aquecer as mãos ou os pés durante 4 horas. Qual é o calor (em kJ) produzido por esta reação? (*Sugestão:* ver no Apêndice 3 os valores de $\Delta H_f^\circ$.)

**6.105** Uma pessoa comeu 226,7 g de queijo (um consumo energético de 4000 kJ). Supondo que o seu corpo não armazenou energia, que massa de água (em gramas) deve ser perdida pela transpiração para que a temperatura inicial do corpo se mantenha? (São necessários 44,0 kJ para vaporizar 1 mol de água.)

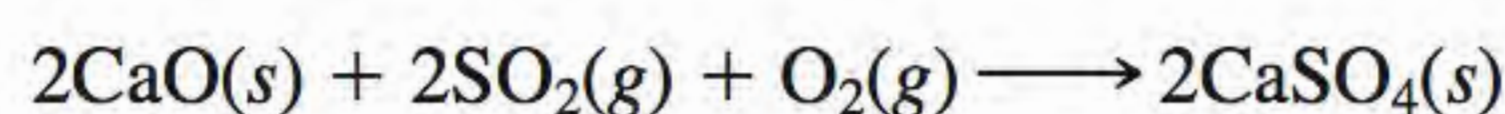
**6.106** O Oceano Pacífico tem um volume total de $7,2 \times 10^8$ km$^3$. A bomba atômica de tamanho médio tem uma energia de $1,0 \times 10^{15}$ J ao explodir. Calcule o número de bombas atômicas necessárias para liberar energia suficiente para elevar a temperatura da água do Oceano Pacífico em 1°C.

**6.107** Cerca de 19,2 g de gelo seco (dióxido de carbono sólido) sublimam (evaporam-se) em um dispositivo como o mostrado na Figura 6.5. Calcule o trabalho realizado pela expansão contra a pressão constante externa de 0,995 atm e a uma temperatura constante de 22°C. Suponha que o volume inicial do gelo seco é insignificante e que o $CO_2$ se comporta como um gás ideal.

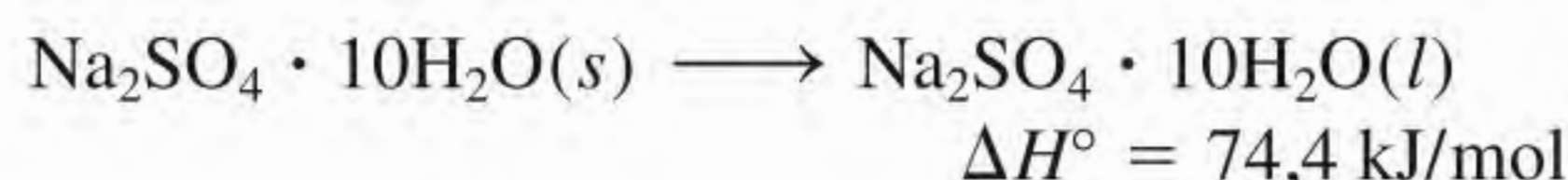
**6.108** A entalpia de combustão do ácido benzoico ($C_6H_5COOH$) é usada, muitas vezes, como padrão para calibrar calorímetros de bomba a volume constante; o seu valor determinado com precisão é $-3226,7$ kJ/mol. Quando se faz a combustão de 1,9862 g de ácido benzoico em um calorímetro, a temperatura aumenta de 21,84°C até 25,67°C. Qual é a capacidade calorífica do calorímetro? (Suponha que a quantidade de água que rodeia o calorímetro é exatamente 2000 g.)

**6.109** A combustão de 25,0 g de uma mistura gasosa de $H_2$ e de $CH_4$ libera 2354 kJ de calor. Calcule as quantidades de gases em gramas.

**6.110** O óxido de cálcio (CaO) é utilizado para remover o dióxido de enxofre gerado pelas usinas termoelétricas que queimam carvão:

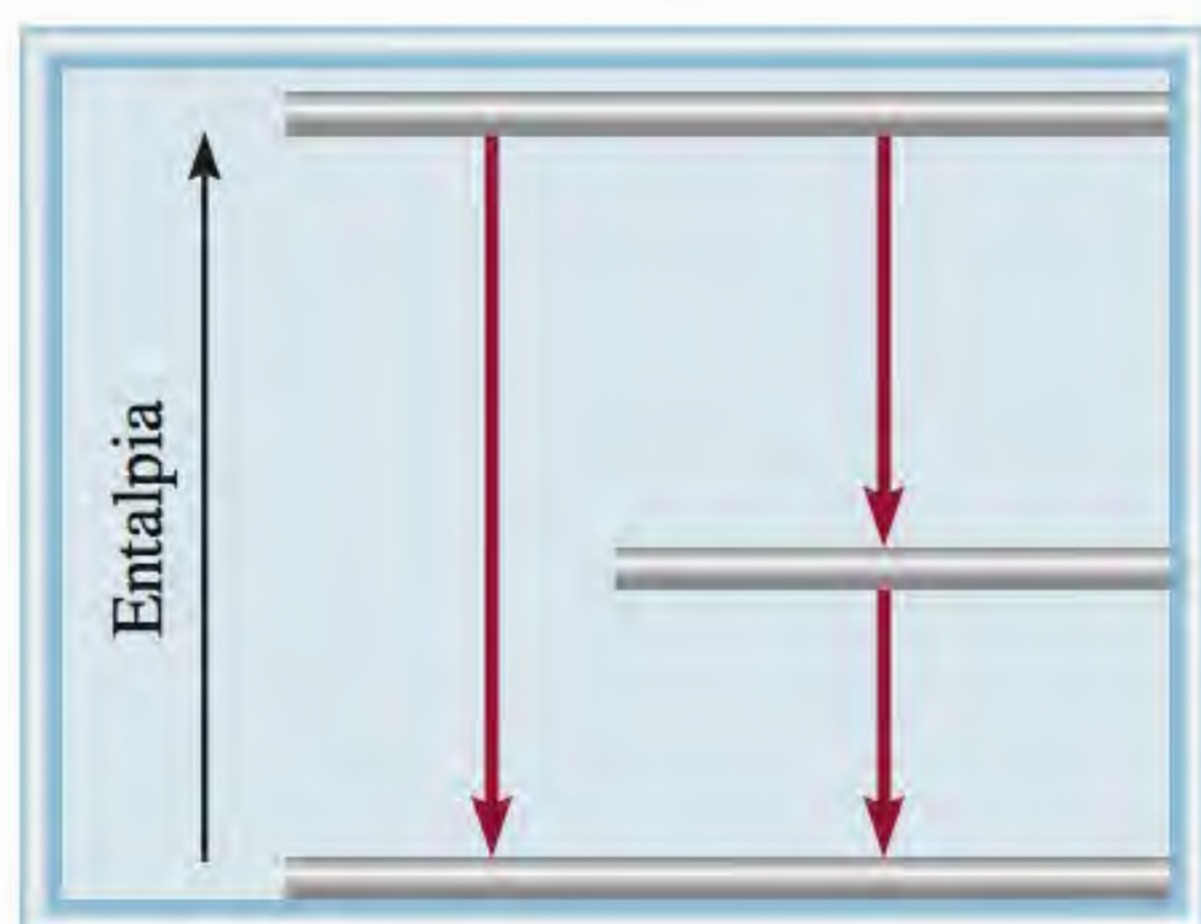
$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

Calcule a alteração de entalpia deste processo se $6,6 \times 10^5$ g de $SO_2$ forem removidos diariamente deste modo.

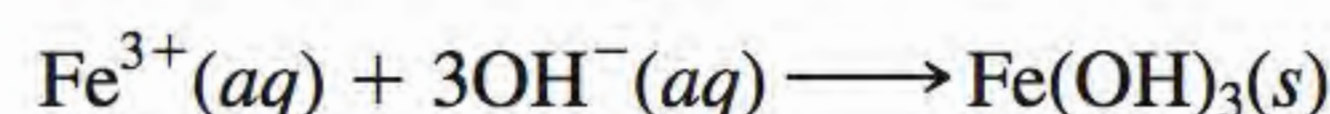
**6.111** O Sal de Glauber, sulfato de sódio decahidratado ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), sofre uma transição de fase (isto é, fusão ou solidificação) a uma temperatura de cerca de 32°C:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \longrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(l) \qquad \Delta H° = 74,4 \text{ kJ/mol}$$

Como consequência, este composto é usado para regular a temperatura nas casas. Ele é colocado em sacos de plástico no teto de um cômodo. Durante o dia, o processo de fusão endotérmico absorve o calor da vizinhança, resfriando o cômodo. Durante a noite, libera calor quando congela. Calcule a massa do sal de Glauber em kg necessária para baixar a temperatura do ar do cômodo em 8,2°C a 1,0 atm. As dimensões do cômodo são 2,80 m × 10,6 m × 17,2 m, o calor específico do ar é 1,2 J/g · °C e a massa molar do ar pode ser considerada como 29,0 g/mol.

**6.112** Enche-se um balão de 16 m de diâmetro com hélio a 18°C. (a) Calcule a massa de He no balão, admitindo que este tem comportamento ideal. (b) Calcule o trabalho realizado (em joules) durante o processo de enchimento, com uma pressão atmosférica de 98,7 kPa.

**6.113** O acetileno ($C_2H_2$) pode ser hidrogenado (reagindo com hidrogênio) primeiro para produzir etileno ($C_2H_4$) e depois etano ($C_2H_6$). Começando com um mol de $C_2H_2$, elabore uma legenda para o diagrama apresentado a seguir de forma semelhante ao da Figura 6.10. Use os dados do Apêndice 3.

Entalpia

**6.114** Calcule o $\Delta H°$ da reação

$$Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$$

**6.115** Adiciona-se um excesso de zinco metálico a 50,0 mL de uma solução de $AgNO_3$, 0,100 *M*, contida em um calorímetro à pressão constante semelhante ao da Figura 6.9. Ocorre a seguinte reação

$$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

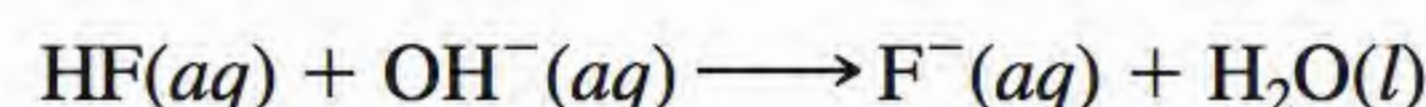
e a temperatura sobe de 19,25°C para 22,17°C. Se a capacidade calorífica do calorímetro for 98,6 J/°C, qual é a variação de entalpia molar da reação anterior? Suponha que a densidade e o calor específico da solução são os mesmos que os da água e ignore os calores específicos dos metais.

**6.116** (a) Uma pessoa bebe quatro copos de água fria (3,0°C) todos os dias. O volume de cada copo é de $2,5 \times 10^2$ mL. Que quantidade de calor corporal (em kJ) o corpo tem que fornecer para aumentar a temperatura da água para 37°C (temperatura do corpo)? (b) Que quantidade de calor seu corpo perderia se você ingerisse $8,0 \times 10^2$ g de neve a 0°C para matar a sede? (A quantidade de calor necessária para fundir a neve é 6,01 kJ/mol.)

**6.117** O manual de condutores diz que a distância de parada quadruplica quando a velocidade duplica; isto é, se são necessários 9,1 m para parar um carro que se move a 40 km/h, então serão necessários 36,6 m para parar um carro que se move a 80 km/h. Justifique esta afirmação usando a mecânica e a primeira lei da termodinâmica. [Suponha que quando um carro para, a sua energia cinética ($\frac{1}{2}mu^2$) é totalmente convertida em calor.]

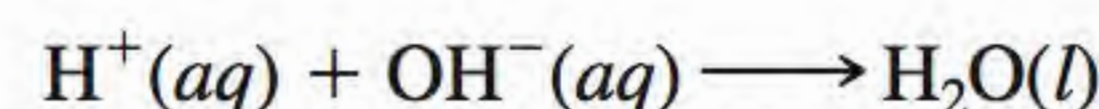
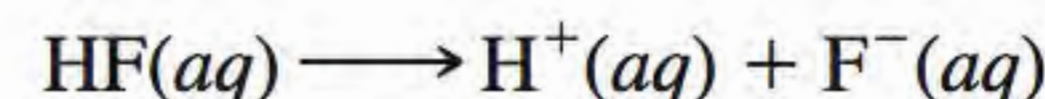
**6.118** A entalpia de formação padrão a 25°C de HF (*aq*) é $-320,1$ kJ/mol; de $OH^-(aq)$, $-229,6$ kJ/mol; de $F^-(aq)$, $-329,1$ kJ/mol; e de $H_2O(l)$, $-285,8$ kJ/mol.

(a) Calcule a entalpia padrão de neutralização de HF(*aq*):

$$HF(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow F^-(aq) + H_2O(l)$$

(b) Usando o valor $-56,2$ kJ para a entalpia padrão da reação

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

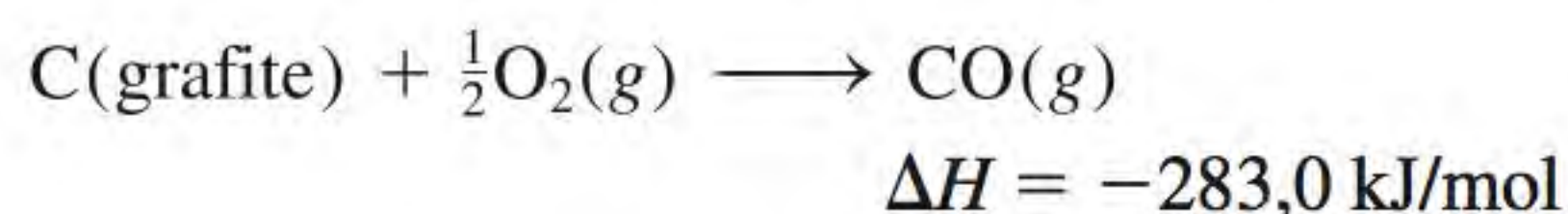
calcule a variação de entalpia padrão da reação

$$HF(aq) \longrightarrow H^+(aq) + F^-(aq)$$

**6.119** Por que o ar frio e úmido e o ar quente e úmido são mais desconfortáveis do que o ar seco às mesmas temperaturas? (Os calores específicos do vapor de água e do ar são 1,9 J/g ·°C e 1,0 J/g · °C, respectivamente.)

**6.120** A partir da entalpia de formação de $CO_2$ e das informações que se seguem, calcule a entalpia padrão de formação para o monóxido de carbono (CO).

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283,0 \text{ kJ/mol}$$

Por que não se pode obter este valor diretamente, medindo a entalpia da seguinte reação?

$$C(\text{grafite}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$
$$\Delta H = -283{,}0 \text{ kJ/mol}$$

**6.121** Uma pessoa de 46 kg bebe 500 g de leite, cujo valor "calórico" é, aproximadamente, 3,0 kJ/g. Se apenas 17% da energia do leite forem convertidos em trabalho mecânico, que altura (em metros) uma pessoa pode escalar com esta reserva de energia? [*Sugestão:* o trabalho realizado na subida é dado por $mgh$, onde $m$ é a massa (em kg), $g$ é a aceleração da gravidade (9,8 m/s$^2$) e $h$ é a altura (em metros).]

**6.122** A altura das Cataratas do Niágara é de 51 m. (a) Calcule a energia potencial de 1,0 g de água no cimo das Cataratas relativamente ao nível do solo. (b) Qual é a velocidade da queda de água, se toda a energia potencial for convertida em energia cinética? (c) Qual seria o aumento da temperatura da água se toda a energia cinética fosse convertida em calor? (*Sugestão:* ver Problema 6.121.)

**6.123** No século XIX, dois cientistas, Dulong e Petit, notaram que, para um determinado elemento sólido, o produto da sua massa molar pelo seu calor específico é aproximadamente 25 J/°C. Esta observação, agora chamada de lei de Dulong e Petit, foi usada para estimar o calor específico dos metais. Verifique a lei para os metais da lista da Tabela 6.2. A lei não se aplica a um dos metais. Qual deles? Por quê?

**6.124** Determine a entalpia padrão de formação do etanol ($C_2H_5OH$) a partir da entalpia padrão de combustão (−1367,4 kJ/mol).

**6.125** O acetileno ($C_2H_2$) e o benzeno ($C_6H_6$) têm a mesma fórmula empírica. Na verdade, o benzeno pode ser obtido do acetileno como segue:

$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

As entalpias de combustão para $C_2H_2$ e $C_6H_6$ são −1299,4 kJ/mol e −3267,4 kJ/mol, respectivamente. Calcule a entalpia padrão de formação de $C_2H_2$ e de $C_6H_6$ e, consequentemente, a variação de entalpia para a formação de $C_6H_6$ a partir de $C_2H_2$.

**6.126** Coloca-se gelo a 0°C em um copo de isopor contendo 361 g de uma bebida a 23°C. O calor específico da bebida é praticamente o mesmo que o da água. Depois de o gelo e a bebida atingirem a temperatura de equilíbrio de 0°C, ainda permanece algum gelo. Determine a massa de gelo que fundiu. Ignore a capacidade calorífica do copo. (*Sugestão:* é necessário 334 J para fundir 1 g de gelo a 0°C.)

**6.127** Depois de um jantar, o anfitrião fez o seguinte truque. Primeiro, ele apagou uma das velas acesas. Em seguida, ele rapidamente colocou um fósforo aceso a 2,5 cm acima do pavio. Para a surpresa de todos, a vela foi reacesa. Explique como o anfitrião conseguiu realizar a tarefa sem tocar no pavio.

**6.128** Qual é a quantidade de calor necessária para decompor 89,7 g de $NH_4Cl$? (*Sugestão:* Nos cálculos você pode utilizar os valores de entalpia de formação a 25°C.)

**6.129** Uma companhia de gás em Massachusetts cobra $1,30 por 4,6 m$^3$ de gás natural ($CH_4$) medidos a 20°C e 1,0 atm. Calcule o custo envolvido no aquecimento de 200 mL de água (o suficiente para fazer um xícara de café ou de chá) desde 20°C até 100°C. Suponha que, do calor gerado pela combustão, apenas 50% são usados para aquecer a água; o calor restante é perdido para o meio exterior.

**6.130** Calcule a energia interna de um dirigível da Goodyear cheio de gás hélio a $1{,}2 \times 10^5$ Pa. O volume do dirigível é $5{,}5 \times 10^3$ m$^3$. Se toda a energia for usada para aquecer 10,0 toneladas de cobre a 21°C, calcule a temperatura final do metal. (*Sugestão:* ver Seção 5.7 para obter ajuda no cálculo da energia interna de um gás. 1 tonelada = $9{,}072 \times 10^5$ g.)

**6.131** As reações de decomposição são geralmente endotérmicas, enquanto as reações de combinação são geralmente exotérmicas. Dê uma explicação qualitativa para estas tendências.

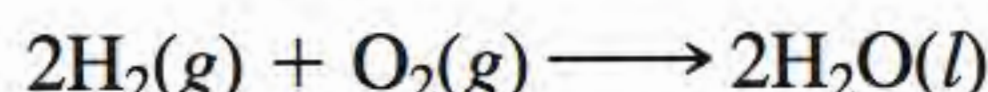
**6.132** O acetileno ($C_2H_2$) pode ser obtido com a reação de carbeto de cálcio ($CaC_2$) com água. (a) Escreva a equação da reação. (b) Qual é a quantidade máxima de calor (em joules) que pode ser obtida a partir da combustão do acetileno, usando 74,6 g de $CaC_2$?

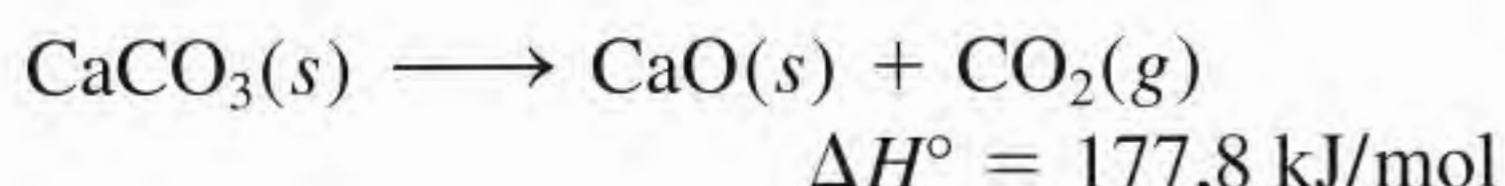
**6.133** A temperatura média nos desertos é elevada durante o dia mas muito fria à noite, enquanto ao longo das regiões da linha da costa a temperatura é mais moderada. Explique.

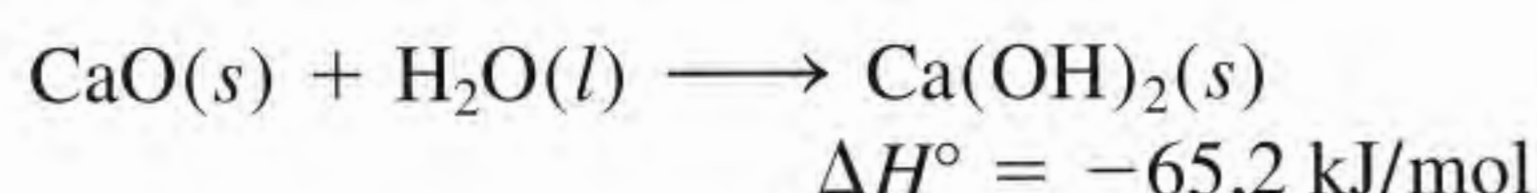
**6.134** Quando 1,034 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) é queimado em um calorímetro de bomba a volume constante a 298 K, são liberados 41,56 kJ de calor. Calcule $\Delta E$ e $\Delta H$ para a reação em uma base molar.

**6.135** Do ponto de vista termoquímico, explique por que o dióxido de carbono de um extintor ou a água não devem ser usados em um incêndio causado por magnésio.

**6.136** Calcule $\Delta U$ da seguinte reação a 298 K:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

**6.137** A cal é um termo que inclui o óxido de cálcio (CaO, também designado por cal viva) e o hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$, também designado por cal apagada]. É usada na indústria do aço para eliminar as impurezas do ácido, no controle da poluição atmosférica para remover os óxidos acídicos, como o $SO_2$, e no tratamento da água. A cal viva é obtida industrialmente por aquecimento da rocha calcária ($CaCO_3$) acima de 2000°C:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = 177{,}8 \text{ kJ/mol}$$

A cal apagada é produzida por tratamento da cal viva com água:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \qquad \Delta H° = -65{,}2 \text{ kJ/mol}$$

A reação exotérmica da cal viva com a água e os calores específicos muito pequenos tanto da cal viva (0,946 J/g · °C) como da cal apagada (1,20 J/g · °C) tornam perigoso armazenar e transportar a cal em recipientes de madeira. As embarcações de madeira que transportavam cal poderiam ocasionalmente incendiar-se quando a água entrasse no porão. (a) Se uma amostra de 500 g de água reagir com uma quantidade equimolar de CaO (ambas à mesma temperatura inicial de 25°C), qual é a temperatura final do produto, $Ca(OH)_2$? Suponha que o produto absorve todo o calor liberado pela reação. (b) Sabendo que a entalpia padrão de formação de CaO é −635,6 kJ/mol e de $H_2O$ é −285,8 kJ/mol, calcule a entalpia padrão de formação de $Ca(OH)_2$.

**6.138** Uma amostra impura com 4,117 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) foi queimada em um calorímetro de volume constante com uma capacidade calorífica de 19,65 kJ/°C. Se o aumento da temperatura for 3,134°C, calcule a porcentagem em massa da glicose na amostra. Suponha que as impurezas não são afetadas pelo processo de combustão. Ver Apêndice 3 para os dados termodinâmicos.

**6.139** Construa uma tabela com os títulos $q$, $w$, $\Delta U$ e $\Delta H$. Para cada um dos seguintes processos, deduza se cada uma das quantidades listadas é positiva (1), negativa (2) ou zero (0). (a) Congelamento do benzeno. (b) Compressão de um gás ideal à temperatura constante. (c) Reação do sódio com água. (d) Ebulição de amônia líquida. (e) Aquecimento de um gás a um volume constante. (f) Fusão do gelo.

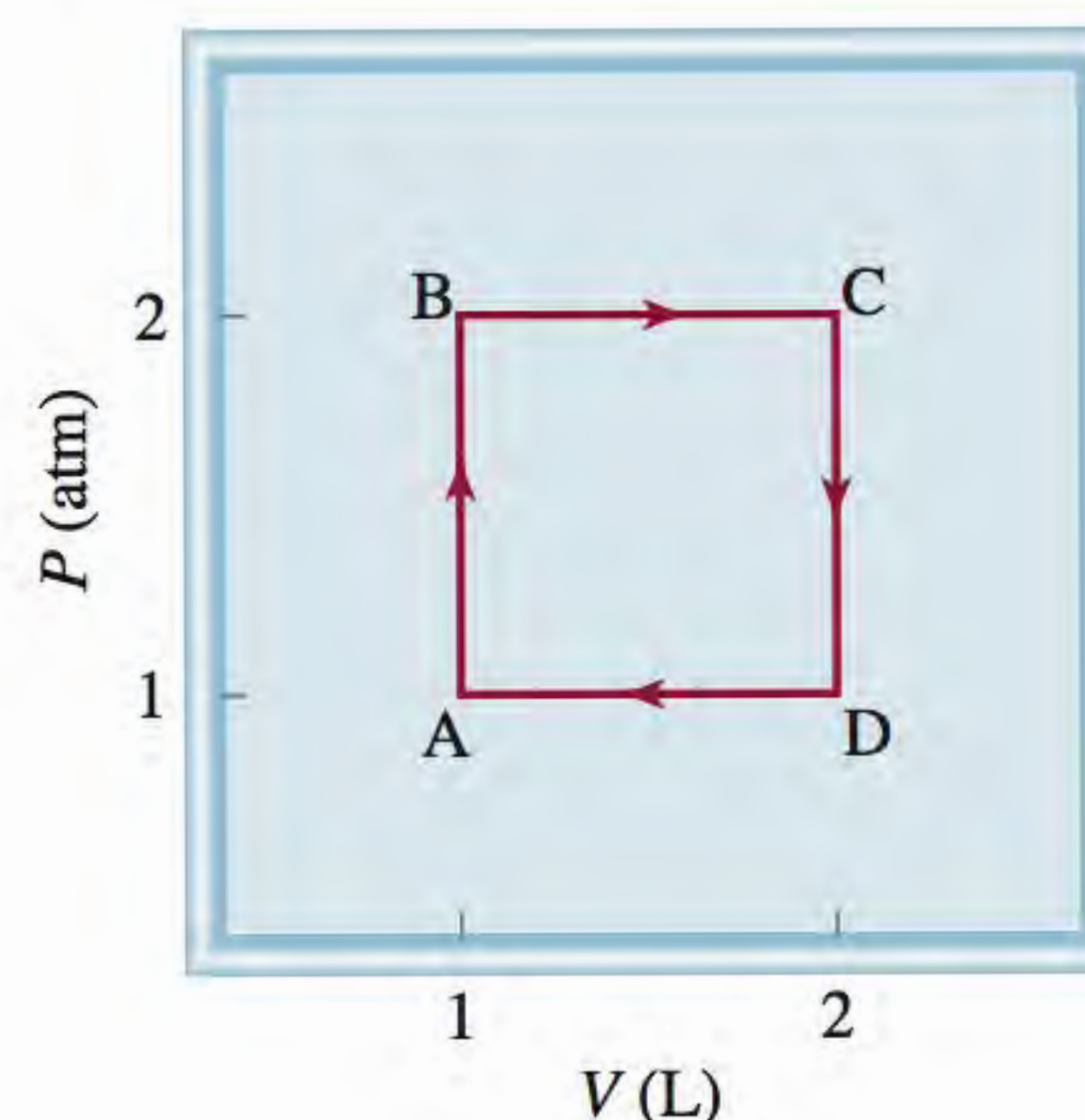
**6.140** A combustão de 0,4196 g de um hidrocarboneto libera 17,55 kJ de calor. As massas dos produtos são $CO_2$ = 1,419 g e $H_2O$ = 0,290 g. (a) Qual é a fórmula empírica do composto? (b) Se a massa molar aproximada do composto for 76 g, calcule a sua entalpia padrão de formação.

**6.141** A atividade metabólica do corpo humano libera aproximadamente $1{,}0 \times 10^4$ kJ de calor por dia. Presumindo que o corpo é composto por 50 kg de água, qual seria a subida de temperatura se ele fosse um sistema isolado? Que quantidade de água o corpo tem de eliminar, sob a forma de transpiração, para manter a temperatura corporal normal (37,0°C)? Comente os seus resultados. Considere que o calor de vaporização da água é 2,41 kJ/g.

**6.142** Dê um exemplo de cada uma das seguintes situações: (a) adicionar calor a um sistema aumenta a sua temperatura, (b) adicionar calor a um sistema não altera (faz subir) a sua temperatura, e (c) a temperatura de um sistema se altera, apesar de não haver entrada ou saída de calor nesse sistema.

**6.143** A partir dos seguintes dados, calcule o calor de solução para o KI:

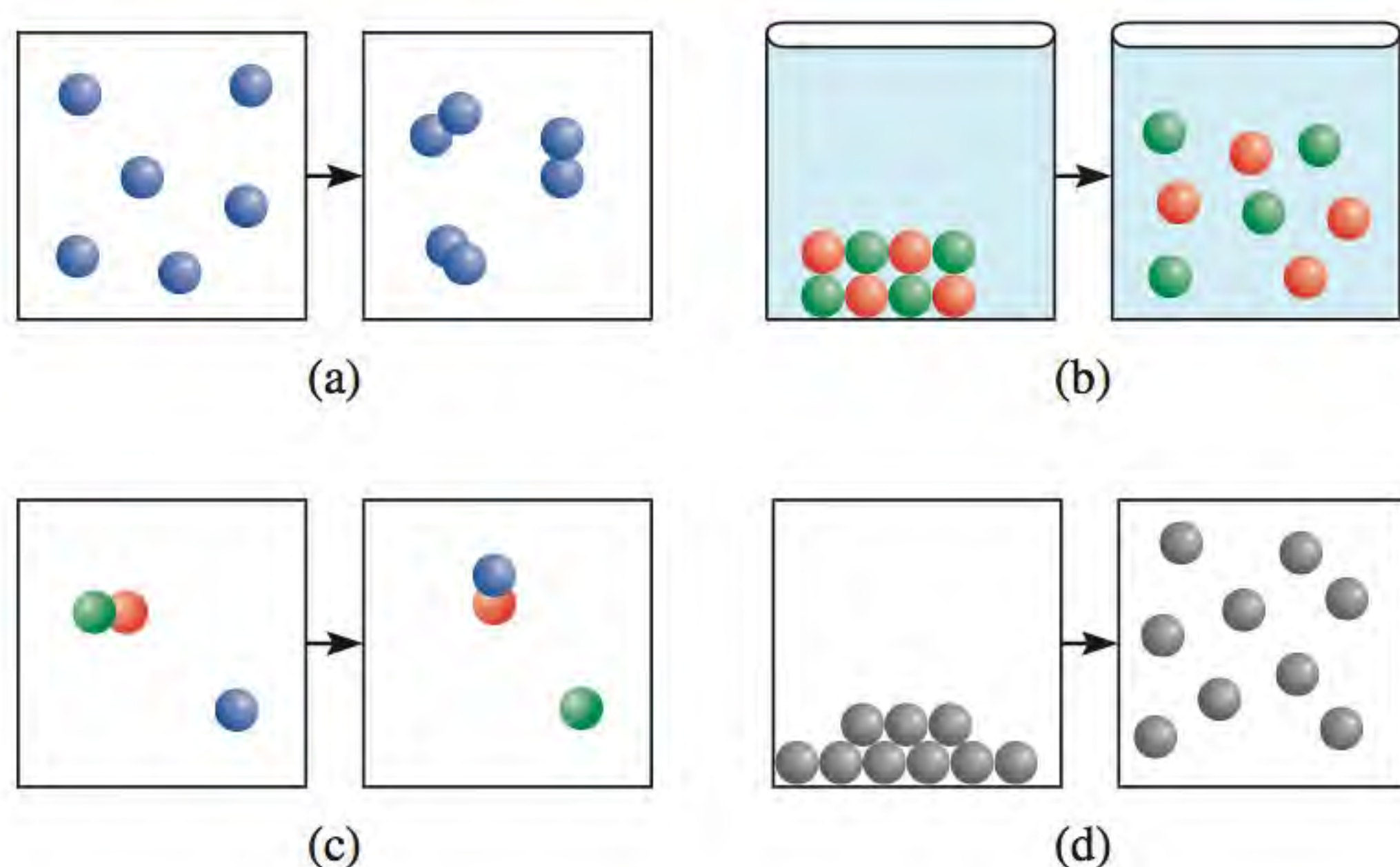
| | NaCl | NaI | KCl | KI |
|---|---|---|---|---|
| Energia reticular (kJ/mol) | 788 | 686 | 699 | 632 |
| Calor de solução (kJ/mol) | 4,0 | −5,1 | 17,2 | ? |

**6.144** Começando em A, um gás ideal passa por um processo cíclico que envolve a sua expansão e compressão, como mostrado a seguir. Calcule o total do trabalho realizado. O seu resultado sustenta a noção de que o trabalho não é uma função de estado?



**6.145** Nas reações em fases condensadas (líquidos e sólidos), a diferença entre $\Delta H$ e $\Delta U$ é geralmente muito pequena. Esta afirmação é verdadeira para as as reações que ocorrem sob condições atmosféricas. Contudo, em alguns processos geotérmicos, a pressão externa é tão elevada que $\Delta H$ e $\Delta U$ podem diferir por uma quantidade significativa. Um exemplo muito conhecido é o da conversão lenta da grafite em diamante sob a crosta terrestre. Calcule ($\Delta H - \Delta U$) para a conversão de 1 mol de grafite a 1 mol de diamante a uma pressão de 50 000 atm. As densidades da grafite e do diamante são 2,25 g/cm$^3$ e 3,52 g/cm$^3$, respectivamente.

**6.146** Os diagramas apresentados a seguir representam vários processos físicos e químicos. (a) $2A(g) \longrightarrow A_2(g)$. (b) $MX(s) \longrightarrow M^+(aq) + X^-(aq)$. (c) $AB(g) + C(g) \longrightarrow AC(g) + B(g)$. (d) $B(l) \longrightarrow B(g)$. Diga se as situações ilustradas aqui são endotérmicas ou exotérmicas. Explique por que em alguns casos não é possível obter conclusões claras.

(a) (b)

(c) (d)

**6.147** Uma amostra com 20,3 g de um metal desconhecido e uma amostra com 28,5 g de cobre, ambas a 80,6°C, são adicionadas a 100 g de água a 11,2°C em um calorímetro à pressão constante com capacidade calorífica desprezível. Se a temperatura final dos metais e da água for 13,7°C, determine o calor específico do metal desconhecido.

## Interpretação, modelação e estimativa

**6.148** Na maioria dos processos biológicos, $\Delta H \approx \Delta U$. Explique.

**6.149** Estime a energia potencial despendida por um homem de constituição média que se desloca do térreo para o último andar do Empire State Building usando as escadas.

**6.150** O saque mais rápido no tênis é de cerca de 150 mph. A energia cinética de uma bola de tênis viajando a esta velocidade pode ser suficiente para aquecer em 30ºC 1 mL de água?

**6.151** A energia total produzida pelo Sol durante um segundo é suficiente para aquecer todos os oceanos da Terra até os seus pontos de ebulição?

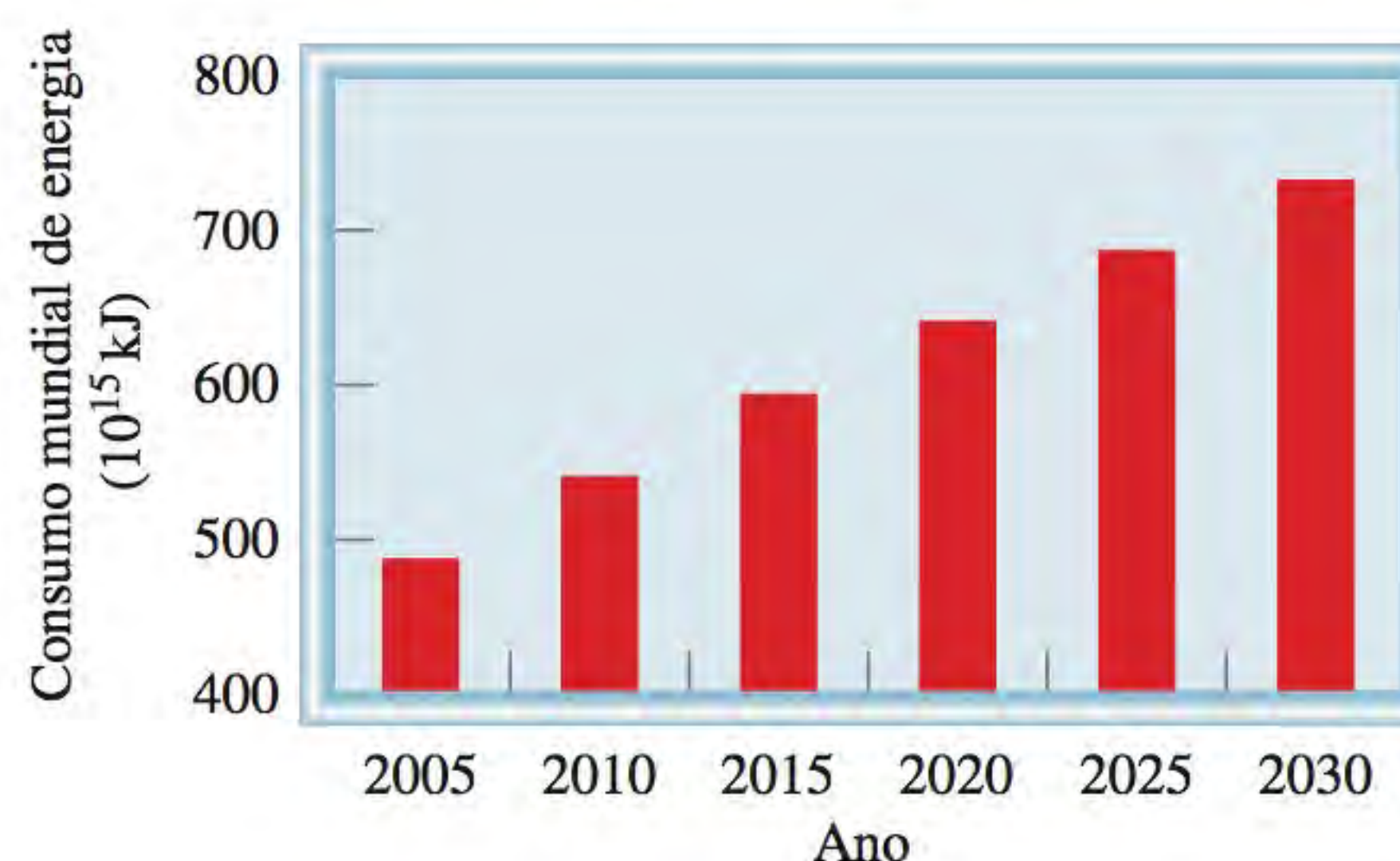
**6.152** Estima-se que sejam anualmente liberados na atmosfera 3 trilhões de pés cúbicos de metano. A captura desse metano disponibilizaria uma fonte de energia e também removeria da atmosfera um potente gás de efeito estufa (o metano é 25 vezes mais eficiente em aprisionar calor do que o mesmo número de moléculas de dióxido de carbono). Os pés cúbicos são medidos a 60°F e 1 atm. Determine a quantidade de energia que poderia ser obtida a partir da combustão do metano liberado anualmente.

**6.153** As usinas de biomassa geram eletricidade a partir de resíduos como aparas de madeira. Algumas destas usinas convertem a matéria-prima em etanol ($C_2H_5OH$) para o uso posterior como combustível. (a) Quantos gramas de etanol podem ser produzidos a partir de 1,0 tonelada de aparas de madeira, se 85% do carbono forem convertidos em $C_2H_5OH$? (b) Que quantidade de energia seria liberada pela combustão do etanol obtido a partir de 1,0 tonelada de aparas de madeira? (*Sugestão:* Considere as aparas de madeira como celulose.)

**6.154** Suponha que um automóvel transporta hidrogênio gasoso no tanque de combustível em vez de gasolina. A que pressão o hidrogênio gasoso terá de ser mantido para que o tanque de hidrogênio contenha a mesma energia química que um tanque de gasolina?

**6.155** Um comunicado de imprensa anunciando ao público um novo modelo de automóvel com célula de combustível afirmou que o hidrogênio é "relativamente barato" e "alguns postos de combustível californianos podem fornecer hidrogênio a US$5/kg. Um quilograma de hidrogênio tem a mesma energia de um galão de gasolina, portanto, é como pagar US$ 5 por galão. Mas você consegue ir duas a três vezes mais longe com o hidrogênio." Analise esta afirmação.

**6.156** Ouvimos muitas notícias sobre como a queima de hidrocarbonetos produz o gás de efeito estufa $CO_2$, mas e quanto ao efeito de um consumo crescente de energia na quantidade de oxigênio na atmosfera necessária para sustentar a vida? A figura seguinte mostra o consumo mundial passado e projetado de energia. (a) Quantos mols de oxigênio serão necessários para gerar o gasto de energia adicional para a próxima década? (b) Qual será a diminuição de oxigênio atmosférico resultante?

Consumo mundial de energia ($10^{15}$ kJ)
800
700
600
500
400
2005 2010 2015 2020 2025 2030
Ano

## Respostas dos exercícios

**6.1** (a) 0, (b) −286 J. **6.2** −63 J. **6.3** $-6{,}47 \times 10^3$ kJ. **6.4** −111,7 kJ/mol. **6.5** −34,3 kJ. **6.6** −728 kJ/mol. **6.7** 21,19°C. **6.8** 22,49°C. **6.9** 87,3 kJ/mol. **6.10** −41,83 kJ/g.

MISTÉRIO QUÍMICO

## A explosão do pneu*

Era para ser um trabalho rotineiro: colocar os pneus no carro de Harvey Smith. Tom Lee, o dono da Mecânica Tom, deu o pneu a Jerry para colocá-lo, enquanto ele saía para buscar gasolina. Alguns minutos depois, Tom ouviu um estrondo. Ele correu para a oficina e encontrou o pneu desfeito, uma parede destruída, os equipamentos danificados e Jerry no chão, inconsciente e sangrando. Por sorte, o ferimento de Jerry não era grave. Enquanto Jerry estava no hospital se recuperando, o mistério da explosão do pneu era desvendado.

O pneu esvaziou quando Harvey passou por cima de um prego. Sendo um motorista cauteloso, Harvey tinha dentro do carro uma lata de reparador instantâneo de pneus, assim ele poderia encher o pneu e dirigir-se a uma oficina com segurança. A lata de reparador de pneus que Harvey utilizou continha látex (borracha natural) dissolvida em um líquido propulsor, uma mistura de propano ($C_3H_8$) e de butano ($C_4H_{10}$). O propano e o butano em determinadas condições atmosféricas são gases, mas existem como líquidos sob compressão na lata. Quando a válvula de cima da lata é pressionada, ela se abre, diminuindo a pressão no interior. A mistura entra em ebulição, formando uma espuma de látex que é impelida pelos gases para o pneu, selando o furo ao mesmo tempo que o gás enche o pneu.

A pressão para encher um pneu murcho é aproximadamente uma atmosfera, ou cerca de 15 libras por polegada ao quadrado (psi). Usando o aerossol reparador de pneus, Harvey encheu o seu pneu danificado a uma pressão de 35 psi. Isso chama-se pressão de calibre, que é a pressão do pneu *acima* da pressão atmosférica. Assim, a pressão total do pneu era realmente (15 + 35) psi, ou seja, 50 psi. O problema em usar gases naturais como o propano e o butano como propulsores é que eles são altamente inflamáveis. De fato, estes gases podem reagir explosivamente quando misturados com o ar em concentração de 2 a 9% por volume. Jerry estava ciente dos perigos ao reparar o pneu de Harvey e tomou precauções para evitar um acidente. Primeiro, deixou sair o gás em excesso. A seguir, voltou a encher o pneu com ar até 35 psi. E repetiu o processo uma vez. Este é um processo de diluição que pretende diminuir gradualmente as concentrações de propano e de butano. O fato de o pneu ter explodido significa que Jerry não diluiu suficientemente os gases. Mas qual teria sido a fonte de ignição?

Quando Jerry encontrou o furo do prego no pneu, ele usou um alargador de pneu, um instrumento tipo lima de metal, para limpar a sujeira e desgastar a borracha solta do furo antes de aplicar o remendo de borracha e o líquido vedante. A última coisa de que Jerry se recorda foi de ter puxado para fora do furo o alargador. Depois disso, ele só se lembra de estar no hospital, todo ferido. Utilize as pistas que se seguem para resolver este mistério.

---

* Adaptação autorizada de “The Exploding Tire”, Jay A. Young, CHEM MATTERS, Abril, 1988, p. 12. Copyright 1995 American Chemical Society.

## Questões químicas

1. Escreva e faça o balanceamento das equações de combustão do propano e do butano. Os produtos de reação são dióxido de carbono e água.
2. Quando Harvey encheu de ar o pneu até 35 psi, a composição por volume dos gases propano e butano é dada por (35 psi/50 psi) $\times$ 100%, ou seja, 70%. Quando Jerry esvaziou o pneu pela primeira vez, a pressão diminuiu para 15 psi, mas a composição permaneceu nos 70%. Baseado nestes fatos, calcule a composição, em porcentagem, do propano e do butano ao fim de duas etapas de esvaziamento-enchimento. O valor obtido encontra-se nos limites da escala explosiva?
3. Dado que o pneu vazio de Harvey é um pneu com reforço de aço, explique como a ignição da mistura gasosa pode ter sido provocada. (O pneu com reforço de aço tem duas correias de aço para reforçar o exterior e duas correias de poliéster para reforçar o interior.)

Reparador instantâneo de pneus.

# 7 Teoria quântica e estrutura eletrônica dos átomos

“Luz de neon” é o termo genérico para a emissão atômica que envolve vários tipos de gases nobres, mercúrio e fósforo. A luz UV dos átomos excitados de mercúrio faz os tubos revestidos de fósforo emitirem uma luz fluorescente branca ou de outras cores.



## Neste capítulo

- Começamos pela transição da física clássica para a teoria quântica. Vamos conhecer sobretudo as propriedades das ondas, a radiação eletromagnética e a formulação da teoria quântica de Planck. (**7.1**)
- A explicação de Einstein do efeito fotoelétrico é mais um passo para o desenvolvimento da teoria quântica. Para explicar as observações experimentais, Einstein sugeriu que a luz se comporta como um feixe de partículas chamadas fótons. (**7.2**)
- A seguir vamos estudar a teoria de Bohr para o espectro de emissão do átomo de hidrogênio. Especificamente, Bohr postulou que as energias de um elétron no átomo são quantizadas e as transições de níveis mais elevados para mais baixos são responsáveis pelas linhas de emissão. (**7.3**)
- Alguns dos mistérios da teoria de Bohr foram explicados por de Broglie, que sugeriu que os elétrons podem se comportar como ondas. (**7.4**)
- Vamos ver que as primeiras ideias da teoria quântica levaram a uma nova era na física, chamada mecânica quântica. O princípio da incerteza de Heisenberg estabelece os limites para a medição dos sistemas mecânicos quânticos. A equação de onda de Schrödinger descreve o comportamento dos elétrons nos átomos e nas moléculas. (**7.5**)
- Veremos que há quatro números quânticos para descrever um elétron de um átomo e as características dos orbitais em que os elétrons residem. (**7.6** e **7.7**)
- A configuração dos elétrons permite registrar a sua distribuição no átomo e entender as suas propriedades magnéticas. (**7.8**)
- Finalmente, aplicamos as regras para escrever as configurações eletrônicas de toda a Tabela Periódica. Particularmente, agrupamos os elementos de acordo com as suas configurações eletrônicas de valência. (**7.9**)

A teoria quântica permite prever e compreender o papel primordial que os elétrons têm na química. O estudo dos átomos levanta as seguintes questões:

1. Quantos elétrons há em um determinado átomo?
2. Que energias possuem os elétrons individuais?
3. Onde os elétrons podem ser encontrados em um átomo?

As respostas a estas questões têm uma relação direta com o comportamento de todas as substâncias nas reações químicas, e a história da procura dessas respostas proporciona um cenário fascinante para a nossa discussão.

## 7.1 Da física clássica à teoria quântica

As tentativas dos cientistas do século XIX de compreender os átomos e as moléculas tiveram apenas um sucesso limitado. Supondo que as moléculas se comportam como bolas elásticas, os físicos conseguiram prever e explicar alguns fenômenos macroscópicos, como por exemplo, a pressão exercida por um gás. No entanto, este modelo não considerava a estabilidade das moléculas; isto é, não podia explicar as forças que mantêm os átomos juntos. Foi preciso muito tempo para perceber – e ainda mais tempo para aceitar – que as propriedades dos átomos e das moléculas *não* são governadas pelas mesmas leis físicas que se aplicam tão bem aos objetos macroscópicos.

A nova era da física começou em 1900 com um jovem físico alemão chamado Max Planck[1]. Quando analisava os resultados da radiação emitida por sólidos aquecidos a várias temperaturas, Planck descobriu que os átomos e as moléculas emitem energia apenas em determinadas quantidades discretas, ou *quanta*. Os físicos sempre tinham considerado que a energia é contínua e que qualquer quantidade de energia podia ser liberada em um processo envolvendo radiação. A *teoria quântica* de Planck revolucionou completamente a física. Na verdade, a intensa atividade de investigação que se seguiu alterou para sempre o nosso conceito de natureza.

### Propriedades das ondas

Para compreender a teoria quântica de Planck, devemos primeiro saber algo acerca da natureza das ondas. Uma ***onda*** pode ser entendida como uma *perturbação vibracional pela qual é transmitida energia*. As propriedades fundamentais de uma onda são ilustradas com um tipo familiar – as ondas na água (Figura 7.1). A variação periódica das cristas e das depressões permite detectar a propagação das ondas.

As ondas são caracterizadas por seu comprimento e altura e pelo número de ondas que passam por um determinado ponto durante um segundo (Figura 7.2). O ***comprimento de onda*** $\lambda$ (lambda) é *a distância entre pontos idênticos em ondas sucessivas*. A ***frequência*** $\nu$ (niu) é *o número de ondas que passam por um determinado ponto durante 1 segundo*. A ***amplitude*** é *a distância vertical entre o meio da onda e a crista ou a depressão*.

Outra propriedade importante das ondas é a sua velocidade, a qual depende do tipo da onda e da natureza do meio pelo qual a onda se propaga (por exemplo, ar, água ou vácuo). A velocidade ($u$) de uma onda é o produto do seu comprimento de onda pela sua frequência:

$$u = \lambda\nu \qquad (7.1)$$

**Figura 7.1** Ondas do oceano.

[1] Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Físico alemão. Planck recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1918 pela sua teoria quântica, tendo contribuído significativamente para a termodinâmica e para outras áreas da física.

(a) (b)

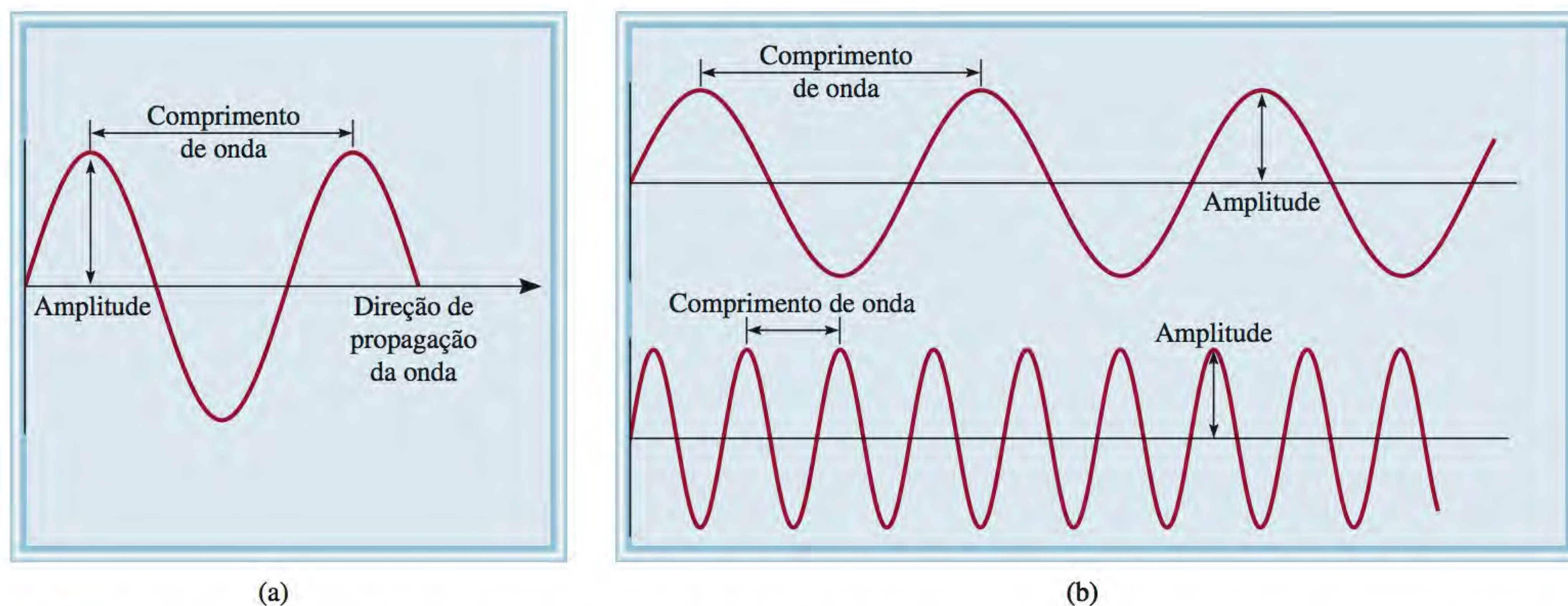



**Figura 7.2** (a) Comprimento de onda e amplitude. (b) Duas ondas que têm comprimentos de onda e frequências diferentes. O comprimento de onda da onda superior é três vezes maior do que o da onda inferior, mas a sua frequência é apenas um terço da frequência da onda inferior. Ambas têm a velocidade e amplitude.

A coerência da Equação (7.1) pode ser testada analisando as dimensões físicas envolvidas nos três termos. O comprimento de onda ($\lambda$) expressa o comprimento de uma onda, ou seja, distância/onda. A frequência ($\nu$) indica o número dessas ondas que passa em qualquer ponto de referência por unidade de tempo, ou seja, ondas/tempo. Assim, o produto desses termos resulta em uma dimensão de distância/tempo, que corresponde a uma velocidade:

$$\frac{\text{distância}}{\text{tempo}} = \frac{\text{distância}}{\cancel{\text{onda}}} \times \frac{\cancel{\text{ondas}}}{\text{tempo}}$$

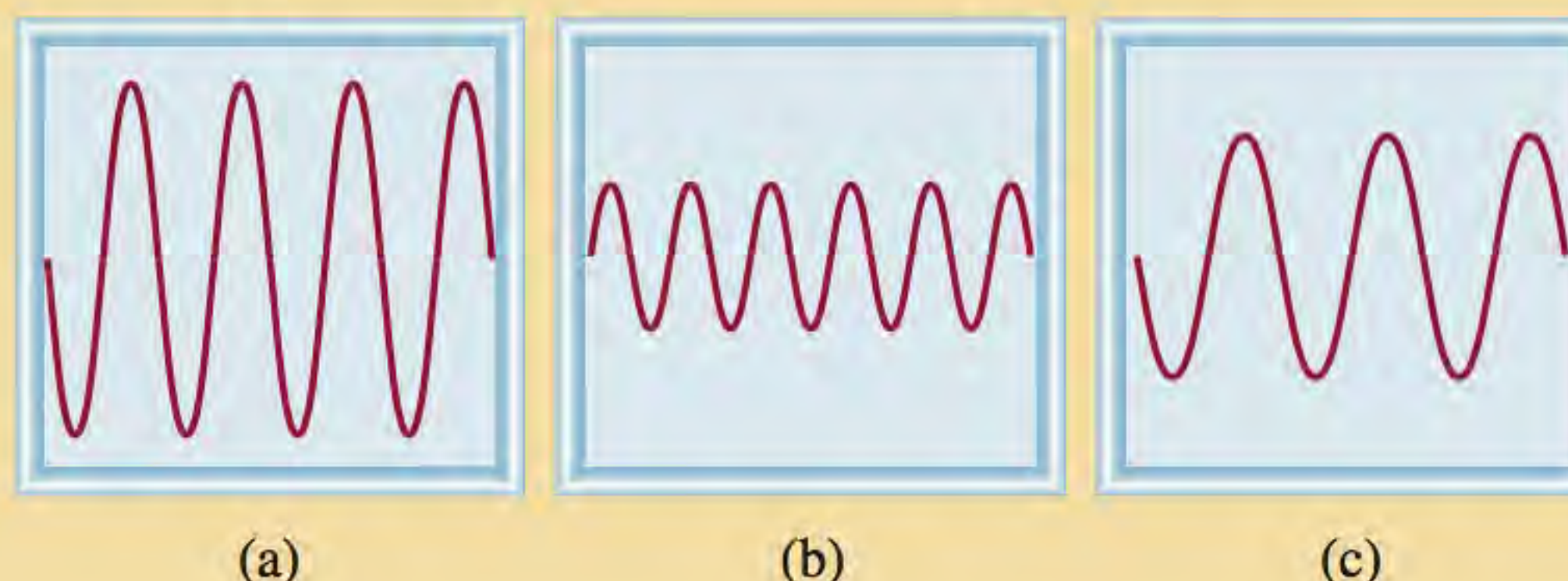
O comprimento de onda é geralmente expresso em metros, centímetros ou nanômetros, e a frequência, em hertz (Hz), onde

$$1\ \text{Hz} = 1\ \text{ciclo/s}$$

A palavra "ciclo" pode ser omitida e a frequência é expressa, por exemplo, em 25/s ou 25 $s^{-1}$ (lê-se "25 por segundo").

### *Revisão de conceitos*

Qual das ondas mostradas aqui tem (a) frequência mais elevada, (b) comprimento de onda mais longo, (c) maior amplitude?

(a) (b) (c)

## Radiação eletromagnética

Há muitos tipos de ondas, como as ondas aquáticas, as ondas sonoras e as ondas luminosas. Em 1873, James Clerk Maxwell sugeriu que a luz visível era constituída por ondas eletromagnéticas. De acordo com a teoria de Maxwell, uma

***onda eletromagnética*** tem um *componente de campo elétrico* e um *componente de campo magnético*. Estes dois componentes têm o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência (e, por isso, a mesma velocidade), mas propagam-se em planos perpendiculares entre si (Figura 7.3). A importância da teoria de Maxwell está em fornecer uma descrição matemática para o comportamento geral da luz. Particularmente, seu modelo descreve com rigor como a energia sob a forma de radiação consegue propagar-se pelo espaço como campos elétricos e magnéticos oscilantes. A ***radiação eletromagnética*** é *a emissão e transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas*.

As ondas sonoras e as ondas aquáticas não são ondas eletromagnéticas, mas os raios X e as ondas de rádio são.

As ondas eletromagnéticas propagam-se a uma velocidade de cerca de 3,00 $\times$ $10^8$ metros por segundo, o que corresponde à velocidade da luz no vácuo. Esta velocidade varia de um meio para outro, mas essas variações não são significativas para os nossos cálculos. Por convenção, usamos o símbolo $c$ para a velocidade das ondas eletromagnéticas e a chamamos de *velocidade da luz*. O comprimento de onda das ondas eletromagnéticas é geralmente expresso em nanômetros (nm).

O valor mais exato da velocidade da luz no vácuo é 2,99792458 $\times$ $10^8$ m/s

Componente campo elétrico

Componente campo magnético

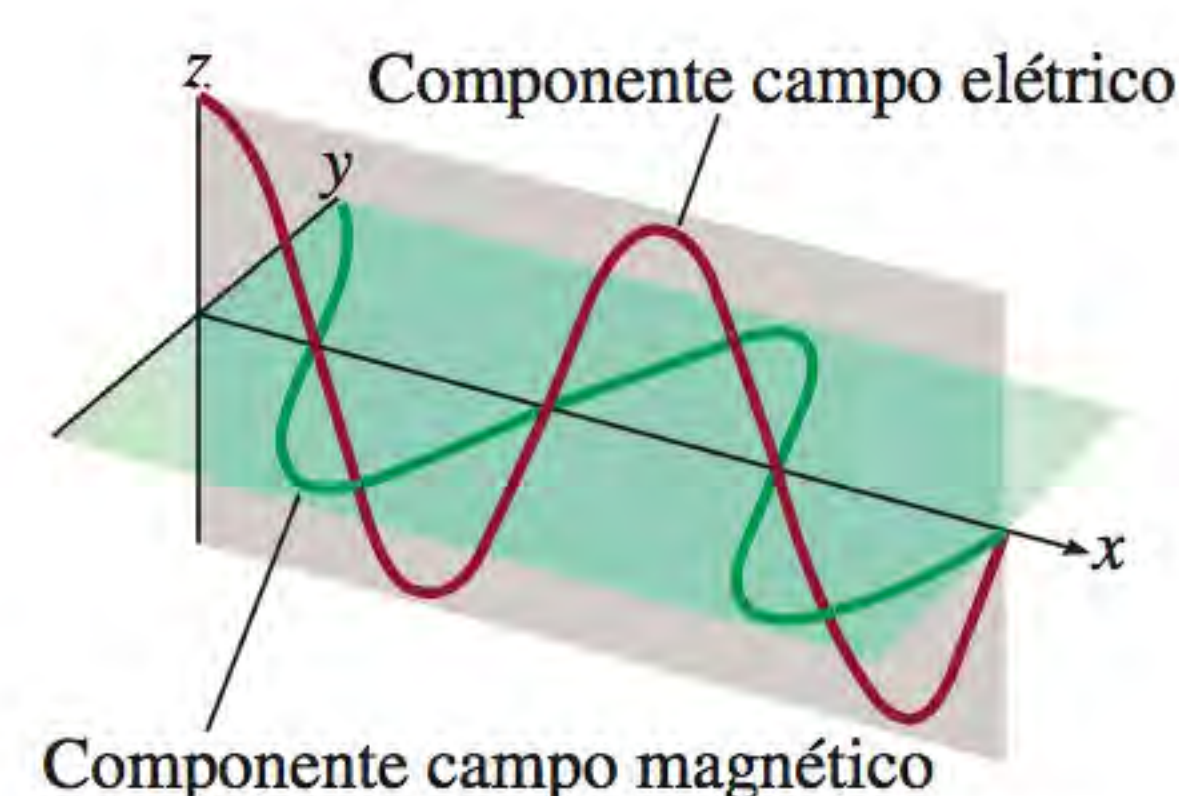



**Figura 7.3** Os componentes campo elétrico e campo magnético de uma onda eletromagnética. Estes dois componentes têm o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência e amplitude, mas oscilam em dois planos perpendiculares entre si.

## Exemplo 7.1

O comprimento de onda da luz verde dos semáforos está centrado em 522 nm. Qual é a frequência dessa radiação?

***Estratégia*** Temos o comprimento de onda de uma onda eletromagnética e devemos calcular a sua frequência. Rearranjando a Equação (7.1) e substituindo $u$ por $c$ (a velocidade da luz), obtém-se:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

***Resolução*** Visto que a velocidade da luz é dada em metros por segundo, é conveniente converter o comprimento de onda para metros. Lembre-se que 1 nm = 1 $\times$ $10^{-9}$ m (ver Tabela 1.3). Escrevemos

$$\lambda = 522\ \cancel{\text{nm}} \times \frac{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}{1\ \cancel{\text{nm}}} = 522 \times 10^{-9}\ \text{m}$$
$$= 5{,}22 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Introduzindo o valor do comprimento de onda e da velocidade da luz (3,00 $\times$ $10^8$ m/s), a frequência é:

$$\nu = \frac{3{,}00 \times 10^8\ \text{m/s}}{5{,}22 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$
$$= 5{,}75 \times 10^{14}/\text{s} \quad \text{ou} \quad 5{,}75 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

***Verificação*** A resposta mostra que 5,75 $\times$ $10^{14}$ ondas passam por um ponto fixo em cada segundo. Essa frequência tão elevada está de acordo com o fato de a velocidade da luz ser muito grande.

***Exercício*** Qual é o comprimento de onda (em metros) de uma onda eletromagnética cuja frequência é 3,64 $\times$ $10^7$ Hz?

Problema semelhante: 7.7.

A Figura 7.4 mostra vários tipos de radiação eletromagnética, que diferem entre si no comprimento de onda e na frequência. As longas ondas de rádio são emitidas por grandes antenas, como as usadas nas estações de radiodifusão. Mais curtas, as ondas da luz visível são produzidas pelos movimentos dos elétrons nos átomos e nas moléculas. As ondas mais curtas e que possuem uma frequência mais alta são as associadas com os raios $\gamma$ (gama) que resultam das mudanças nos núcleos atômicos (ver Capítulo 2). Como veremos adiante, quanto mais alta for a frequência, mais energética é a radiação. Assim, a radiação ultravioleta, os raios X e os raios $\gamma$ são as radiações de maior energia.

Comprimento de onda (nm): $10^{-3}$, $10^{-1}$, 10, $10^{3}$, $10^{5}$, $10^{7}$, $10^{9}$, $10^{11}$, $10^{13}$

Frequência (Hz): $10^{20}$, $10^{18}$, $10^{16}$, $10^{14}$, $10^{12}$, $10^{10}$, $10^{8}$, $10^{6}$, $10^{4}$

Tipo de radiação: Raios gama, Raios X, Ultravioleta, Visível, Infravermelho, Micro-ondas, Ondas de rádio

Raios X | Lâmpadas solares | Lâmpadas de aquecimento | Fornos de micro-ondas, radar de polícia, estações-satélite | TV UHF, telefones celulares | Rádio FM, TV VHF | Rádio AM

(a)

400 nm | 500 | 600 | 700

(b)

**Figura 7.4** (a) Tipos de radiação eletromagnética. Os raios $\gamma$ têm os comprimentos de onda mais curtos e as frequências mais altas; as ondas de rádio têm os comprimentos de onda mais longos e as frequências mais baixas. Cada tipo de radiação cobre uma região específica de comprimentos de onda (e frequências). (b) A luz visível compreende a região de 400 nm (violeta) a 700 nm (vermelho).

## Teoria quântica de Planck

Quando os sólidos são aquecidos, eles emitem radiação eletromagnética em uma larga gama de comprimentos de onda. O tênue luzir vermelho de um aquecedor elétrico e a luz branca brilhante de uma lâmpada de tungstênio são exemplos de radiação emitida por sólidos aquecidos.

As medições realizadas no final do século XIX mostraram que a quantidade de energia emitida por um objeto, a uma determinada temperatura, depende do comprimento de onda. As tentativas para descrever esta dependência, em termos da teoria ondulatória estabelecida e das leis da termodinâmica, tiveram apenas um sucesso parcial. Uma teoria explicava essa dependência para comprimentos de onda mais curtos, mas falhava para comprimentos de onda mais longos. Outra teoria considerava os comprimentos de onda mais longos, falhando nos comprimentos de onda mais curtos. Parecia que algo de fundamental faltava às leis da física clássica.

A falha na região dos comprimentos de onda curtos é designada *catástrofe do ultravioleta*.

Planck resolveu o problema com uma suposição que se afastava drasticamente dos conceitos aceitos nessa época. A física clássica considerava que os átomos e as moléculas podiam emitir (ou absorver) qualquer quantidade de energia radiante. Planck sugeriu que os átomos e as moléculas podiam emitir (ou absorver) energia apenas em quantidades discretas, ou seja, em pequenos pacotes bem definidos. Planck deu o nome de ***quantum*** à *menor quantidade de energia que pode ser emitida (ou absorvida) na forma de radiação eletromagnética*. A energia $E$ de um único quantum de energia é dada por

$$E = h\nu \tag{7.2}$$

onde $h$ é *a constante de Planck* e $\nu$ é a frequência da radiação. O valor da constante de Planck é $6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s. Como $\nu = c/\lambda$, a Equação (7.2) também pode ser expressa do seguinte modo

$$E = h\frac{c}{\lambda} \tag{7.3}$$

De acordo com a teoria quântica, a energia é emitida sempre em múltiplos inteiros de $h\nu$; por exemplo, $h\nu$, $2\,h\nu$, $3\,h\nu$, ..., mas nunca, por exemplo, $1{,}67\,h\nu$ ou $4{,}98\,h\nu$. Na época em que Planck apresentou a sua teoria, ele não conseguiu explicar por que as energias deviam ter valores fixos ou quantizados desta maneira. A partir desta hipótese, no entanto, ele não teve problemas em correlacionar os resultados experimentais da emissão por sólidos em *toda* a gama de comprimentos de onda; todos eles confirmavam a teoria quântica.

A ideia de que a energia deveria estar quantizada, ou seja, "dividida por pacotes discretos", pode parecer estranha, mas o conceito de quantização tem muitas analogias. Por exemplo, uma carga elétrica também está quantizada: o seu valor só pode ser um múltiplo inteiro de $e$, a carga de um elétron. A própria matéria está quantizada, visto que o número de elétrons, prótons e nêutrons e o número de átomos em uma amostra de matéria também têm de ser inteiros. O sistema monetário é baseado em um "quantum" de valor denominado "um real". Mesmo os processos em sistemas vivos envolvem fenômenos quantizados. Os ovos postos por uma galinha estão quantizados e uma gata grávida dará à luz um número inteiro de gatinhos e não metade ou três quartos de um gatinho.

**Figura 7.5** Aparelho para estudar o efeito fotoelétrico. Incide-se radiação com uma determinada frequência sobre uma superfície metálica. Os elétrons ejetados são atraídos para o eletrodo positivo. O fluxo de elétrons é registrado por um detector. Os fotômetros usados nas câmeras baseiam-se no efeito fotoelétrico.

### *Revisão de conceitos*

Por que apenas a radiação UV, e não a da região visível ou infravermelha, é responsável pelo bronzeamento?

## 7.2 Efeito fotoelétrico

Em 1905, apenas cinco anos depois de Planck ter apresentado a teoria quântica, Albert Einstein[2] usou essa teoria para resolver outro mistério da física, o ***efeito fotoelétrico***, um fenômeno em que *elétrons são ejetados da superfície de certos metais expostos à radiação de determinada frequência mínima, denominada frequência limite* (Figura 7.5). O número de elétrons ejetados era proporcional à intensidade (ou brilho) da radiação, o que não se verificava com as energias dos elétrons ejetados. Abaixo da frequência limite não eram ejetados quaisquer elétrons, por mais intensa que fosse a luz.

O efeito fotoelétrico não podia ser explicado pela teoria ondulatória da luz. No entanto, Einstein fez uma suposição extraordinária. Ele sugeriu que um feixe de luz é, na realidade, um feixe de partículas. Estas *partículas de luz* são agora denominadas ***fótons***. Usando a teoria quântica da radiação de Planck como ponto de partida, Einstein deduziu que cada fóton deve possuir uma energia $E$, dada pela equação

$$E = h\nu$$

**Esta equação tem a mesma forma que a Equação (7.2) porque, como veremos adiante, a radiação eletromagnética é emitida e absorvida na forma de fótons.**

em que $\nu$ é a frequência da luz.

[2] Albert Einstein (1879-1955). Físico norte-americano de origem alemã. Considerado por muitos um dos maiores físicos que o mundo conheceu (o outro é Isaac Newton), seus três trabalhos (sobre relatividade restrita, movimento browniano e efeito fotoelétrico) publicados em 1905, enquanto era funcionário do gabinete suíço de patentes em Berna, tiveram enorme influência no desenvolvimento da física. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1921 pela explicação do fenômeno fotoelétrico.

## Exemplo 7.2

Calcule a energia (em joules) de (a) um fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^4$ nm (região do infravermelho) e (b) um fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^{-2}$ nm (região dos raios X).

***Estratégia*** Em (a) e (b) temos o comprimento de onda de um fóton e devemos calcular a sua energia. Necessitamos a Equação (7.3) para calcular a energia. A constante de Planck é $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J · s.

***Resolução*** (a) Da Equação (7.3),

$$E = h\frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{(6,63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8\ \text{m/s})}{(5,00 \times 10^4\ \text{nm})\dfrac{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}{1\ \text{nm}}}$$

$$= 3,98 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

Esta é a energia de um fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^4$ nm.

(b) Seguindo o mesmo procedimento de (a), mostramos que a energia do fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^{-2}$ nm é $3,98 \times 10^{-15}$ J.

***Verificação*** Visto que a energia de um fóton aumenta com a diminuição do comprimento de onda, verificamos que um fóton de "raios X" é $1 \times 10^6$, ou um milhão de vezes, mais energético do que um fóton de "infravermelho".

Problema semelhante: 7.15.

***Exercício*** A energia de um fóton é $5,87 \times 10^{-20}$ J. Qual é o seu comprimento de onda (em nanômetros)?

Os elétrons estão ligados a um metal por forças atrativas e a sua remoção do metal requer luz com uma frequência suficientemente elevada (que corresponde a uma energia suficientemente elevada) para os libertar. Fazer incidir um feixe de luz na superfície de um metal é equivalente a disparar um feixe de partículas – fótons – sobre os átomos do metal. Se a frequência dos fótons for tal que $h\nu$ é exatamente igual à energia que prende os elétrons no metal, então a luz terá apenas a energia suficiente para arrancar os elétrons. Se usarmos luz com uma frequência mais elevada, então não só os elétrons são expelidos, como também adquirem alguma energia cinética. Esta situação é resumida pela equação

$$h\nu = \text{EC} + \text{EL} \tag{7.4}$$

onde EC é a energia cinética do elétron ejetado e EL é a energia de ligação do elétron no metal. Reescrevendo a Equação (7.4) como

$$\text{EC} = h\nu - \text{EL}$$

verifica-se que quanto mais energético for o fóton (isto é, quanto maior for a sua frequência), maior é a energia cinética do elétron ejetado.

Consideremos agora dois feixes de luz com a mesma frequência (maior do que a frequência limite), mas de intensidades diferentes. O feixe de luz mais intenso consiste em um maior número de fótons; consequentemente, o número de elétrons ejetado da superfície do metal é maior do que o número de elétrons ejetado pelo feixe de luz mais fraco. Assim, quanto mais intensa é a luz, maior é o número de elétrons ejetados pelo alvo metálico; quanto mais alta a frequência, maior é a energia cinética dos elétrons ejetados.

## Exemplo 7.3

A energia de ligação (EL) do césio metálico é $3,42 \times 10^{-19}$ J. (a) Calcule a frequência mínima de luz necessária para retirar elétrons do metal. (b) Calcule a energia cinética do elétron ejetado se for usada luz com uma frequência de $1,00 \times 10^{15}\ s^{-1}$ para a irradiação do metal.

***Estratégia*** (a) A relação entre a energia de ligação de um elemento e a frequência da luz é dada pela Equação (7.4). A frequência mínima da luz necessária para arrancar um elétron é o ponto onde a energia cinética do elétron ejetado é igual a zero. (b) Sabendo a energia de ligação e a frequência da luz, podemos calcular a energia cinética do elétron ejetado.

Problemas semelhantes: 7.21, 7.22.

***Solução*** (a) Atribuindo EC = 0 na Equação (7.4), escrevemos

$$h\nu = \text{EL}$$

Assim,

$$\nu = \frac{\text{EL}}{h} = \frac{3,42 \times 10^{-19}\ \text{J}}{6,63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}$$
$$= 5,16 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

(b) Rearranjando a Equação (7.4), obtém-se

$$\text{EC} = h\nu - \text{EL}$$
$$= (6,63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(1,00 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}) - 3,42 \times 10^{-19}\ \text{J}$$
$$= 3,21 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

***Verificação*** A energia cinética do elétron ejetado ($3,21 \times 10^{-19}$ J) é inferior à energia do fóton ($6,63 \times 10^{-19}$ J). Portanto, a resposta é razoável.

***Exercício*** A energia de ligação do titânio metálico é $6,93 \times 10^{-19}$ J. Calcule a energia cinética dos elétrons ejetados se for utilizada luz com a frequência de $2,50 \times 10^{15}\ s^{-1}$ para irradiar o metal.

A teoria de Einstein sobre a luz colocou um dilema aos cientistas. Por um lado, ela explica o efeito fotoelétrico satisfatoriamente. Por outro, a teoria corpuscular da luz não é consistente com seu conhecido comportamento ondulatório. A única forma de resolver o dilema é aceitar a ideia de que a luz possui *ambas* as propriedades: de partícula e de onda. Dependendo da experiência, a luz comporta-se como uma onda ou como um feixe de partículas. Este conceito, designado dualidade partícula-onda, era totalmente alheio à forma como os físicos entendiam a matéria e a radiação e foi preciso muito tempo para que o aceitassem. A natureza dual onda-partícula não é específica da luz, mas é uma característica de toda a matéria, incluindo os elétrons, como veremos na Seção 7.4.

### Revisão de conceitos

Uma superfície limpa de metal é irradiada com luz com três comprimentos de onda diferentes $\lambda_1$, $\lambda_2$ e $\lambda_3$. As energias cinéticas dos elétrons ejetados é a seguinte: $\lambda_1$: $2,9 \times 10^{-20}$ J; $\lambda_2$: aproximadamente zero; $\lambda_3$: $4,2 \times 10^{-19}$ J. Qual é a luz que tem o menor comprimento de onda e qual é a que tem o maior comprimento de onda?

## 7.3 Teoria de Bohr do átomo de hidrogênio

O trabalho de Einstein abriu caminho para a solução de outro mistério da física do século XIX: os espectros de emissão dos átomos.

### Espectros de emissão

Animação
Espectros de emissão

Animação
Espectros de raias

Quando é aplicada uma alta voltagem entre os garfos, alguns dos íons de sódio no pedaço de picles são convertidos em átomos de sódio em um estado excitado. Esses átomos emitem a luz amarela característica à medida que voltam ao estado fundamental.

Desde o século XVII, quando Newton mostrou que a luz solar possui componentes de cores diferentes que podem ser recombinados para produzir luz branca, os químicos e físicos têm estudado as características dos ***espectros de emissão***, isto é, os *espectros contínuos* ou os *espectros de linhas da radiação emitida pelas substâncias*. O espectro de emissão de uma substância pode ser observado fornecendo energia a uma amostra do material quer sob a forma de energia térmica, quer sob outra forma de energia (como uma descarga elétrica de alta voltagem). Uma barra de ferro incandescente (com cor vermelha ou branca) brilha de uma forma característica. Este brilho visível corresponde à porção do seu espectro de emissão que é captada pela visão humana. O calor sentido a uma certa distância da mesma barra de ferro corresponde a outra porção do seu espectro de emissão – a região do infravermelho. Uma característica comum aos espectros de emissão do Sol e de um sólido aquecido é que ambos são contínuos; isto é, todos os comprimentos de onda da luz estão representados nos espectros (ver a região visível na Figura 7.4).

Por outro lado, os espectros de emissão dos átomos em fase gasosa não apresentam uma gama contínua de comprimentos de onda desde o vermelho ao violeta; pelo contrário, os átomos produzem linhas brilhantes em partes diferentes do espectro visível. Estes ***espectros de linhas*** correspondem *à emissão de luz apenas em comprimentos de onda específicos*. A Figura 7.6 mostra um diagrama esquemático de um tubo de descarga usado no estudo de espectros de emissão, e a Figura 7.7, a cor emitida por átomos de hidrogênio em um tubo de descarga.

Cada elemento tem um espectro de emissão próprio. As linhas características dos espectros atômicos podem ser utilizadas em análise química para identificar átomos, assim como as impressões digitais são utilizadas para identificar pessoas. Quando as linhas de um espectro de emissão de um elemento conhecido correspondem às linhas de um espectro de emissão de uma amostra desconhecida, a identificação da amostra é feita prontamente. Apesar de a utilidade deste procedimento ter sido reconhecida há muito tempo, a origem dessas linhas manteve-se desconhecida até o início do século XX. A Figura 7.8 mostra os espectros de emissão de vários elementos.

### Espectro de emissão do átomo de hidrogênio

Animação
Espectros atômicos de raias

Em 1913, não muito depois das descobertas de Planck e Einstein, o físico dinamarquês Niels Bohr[3] apresentou uma explicação teórica do espectro do hidrogênio. O tratamento de Bohr é muito complexo e já não é considerado correto em todos os seus detalhes. Assim, vamos nos concentrar apenas nas suas suposições mais importantes e nos resultados finais, que justificam as linhas espectrais.

Quando Bohr iniciou o estudo deste problema, os físicos já sabiam que o átomo continha elétrons e prótons. Eles concebiam o átomo como uma entidade na qual os elétrons giravam em torno do núcleo em órbitas circulares a altas velocidades. Este era um modelo atraente porque se assemelhava aos movimentos dos planetas em torno do Sol. No átomo de hidrogênio, acreditava-se que a atração eletrostática entre o próton "solar" positivo e o elétron "planetário" negativo puxava o elétron para dentro, e que esta força era exatamente compensada pela aceleração do movimento circular do elétron.

---

[3] Niels Henrik David Bohr (1885-1962). Físico dinamarquês. Um dos fundadores da física moderna, recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1922 pela sua teoria que explica o espectro do átomo de hidrogênio.

**Figura 7.6** (a) Diagrama esquemático para estudar o espectro de emissão de átomos e moléculas. O gás em estudo encontra-se em um tubo de descarga contendo dois eletrodos. Os elétrons, ao fluir do eletrodo negativo para o eletrodo positivo, colidem com o gás. As colisões levam à emissão de luz pelos átomos (ou moléculas). A luz emitida é separada nos seus componentes por meio de um prisma. A cor de cada componente é focada para uma posição definida, de acordo com o seu comprimento de onda, e forma uma imagem colorida na chapa fotográfica. As imagens coloridas são denominadas linhas espectrais. (b) O espectro de emissão de linhas dos átomos de hidrogênio.

**Figura 7.7** Cor emitida pelos átomos de hidrogênio em um tubo de descarga. A cor observada resulta da combinação das cores emitidas no espectro visível.

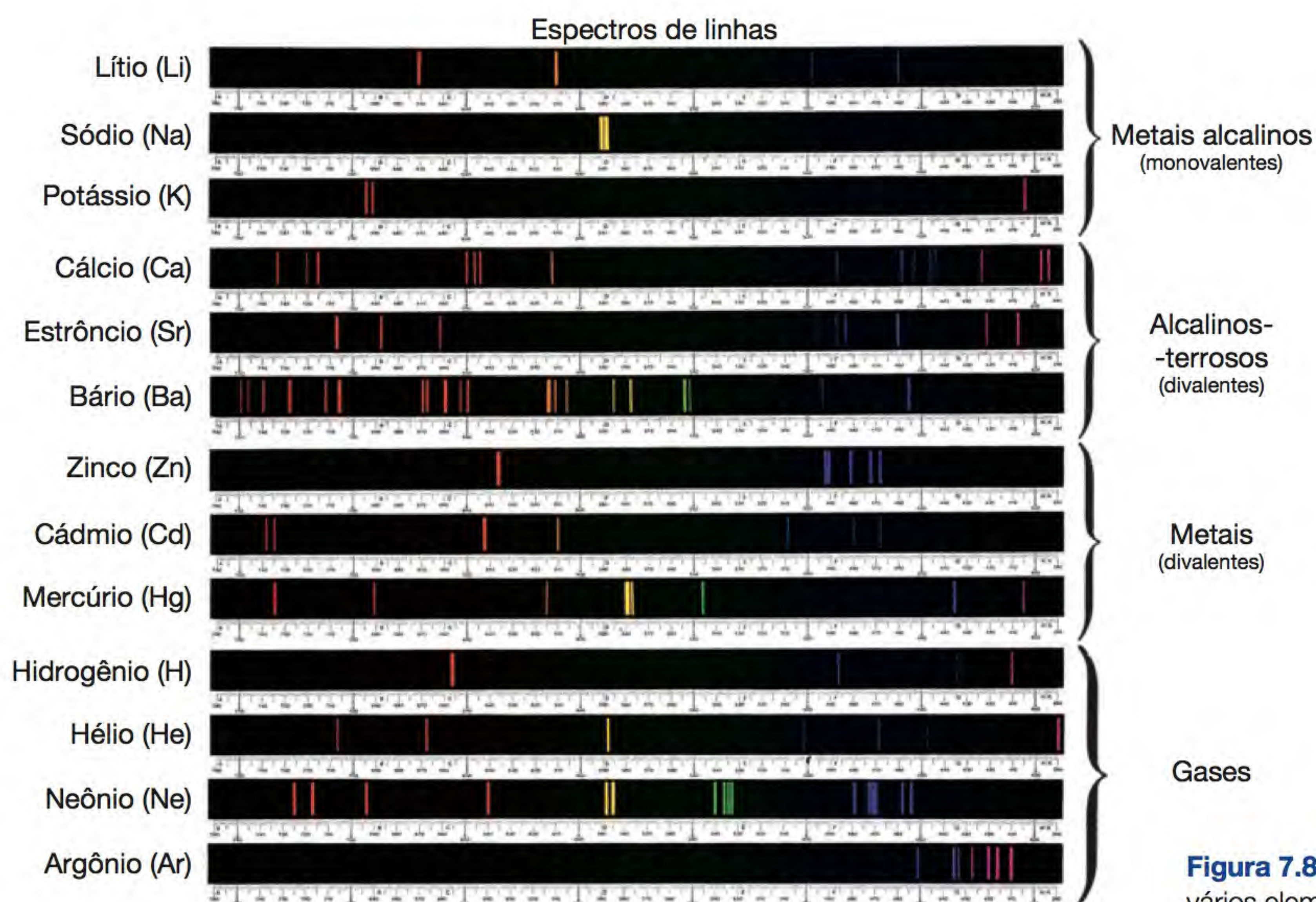



**Figura 7.8** Espectros de emissão de vários elementos.

Fóton

$n = 1$

$n = 2$

$n = 3$

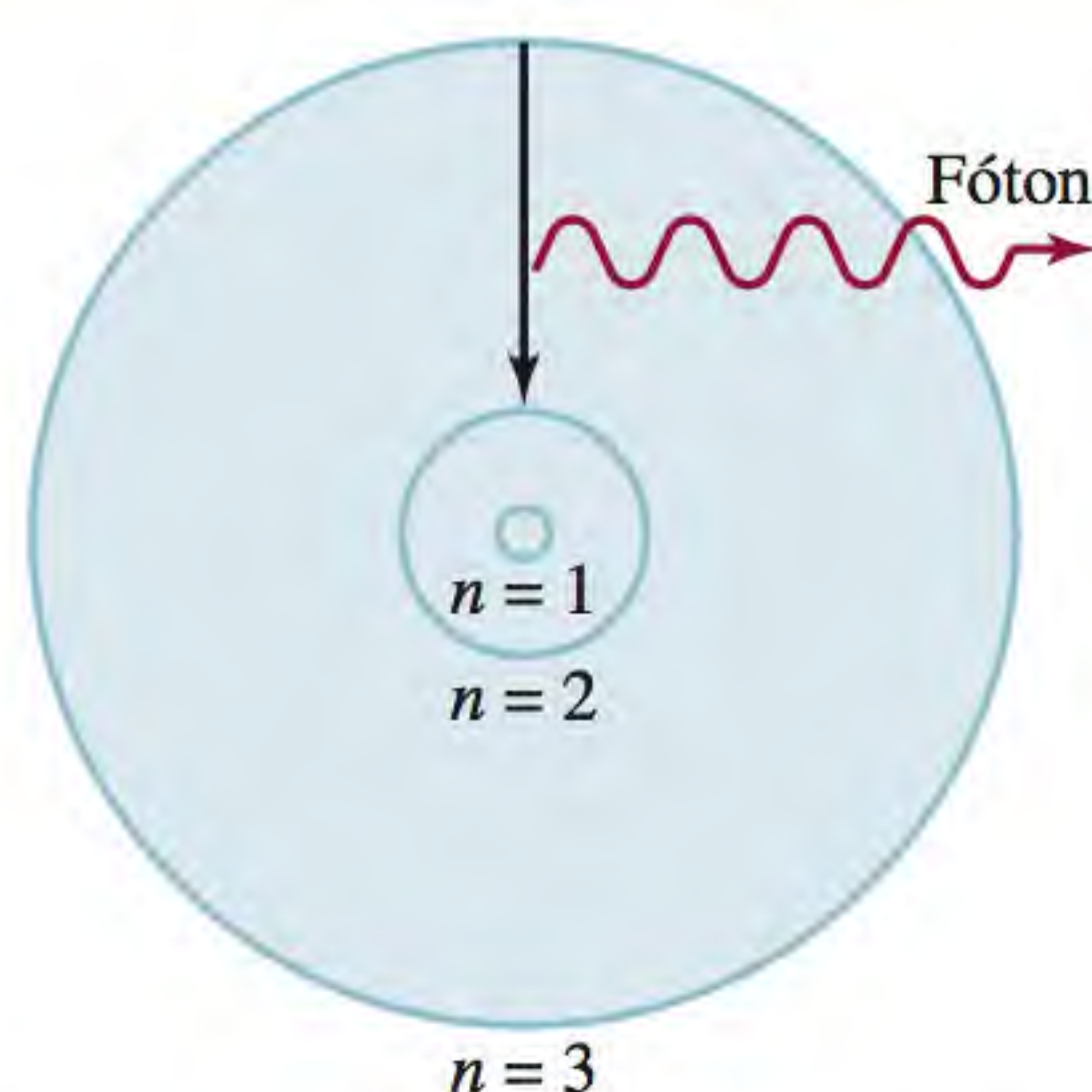



**Figura 7.9** O processo de emissão em um átomo de hidrogênio excitado, de acordo com a teoria de Bohr. Um elétron originalmente em uma órbita de energia elevada ($n = 3$) passa para uma órbita de menor energia ($n = 2$). Como resultado, um fóton com energia $h\nu$ é emitido. O valor $h\nu$ é igual à diferença de energias das duas órbitas ocupadas pelo elétron no processo de emissão. Para simplificar, são mostradas apenas três órbitas.

De acordo com as leis da física clássica, no entanto, um elétron movendo-se na órbita de um átomo de hidrogênio deveria sofrer uma aceleração em direção ao núcleo ao irradiar energia sob a forma de ondas eletromagnéticas. Assim, esse elétron se deslocaria em espiral para dentro do núcleo e se aniquilaria com o próton. Para explicar por que isso não acontece, Bohr postulou que o elétron apenas pode ocupar determinadas órbitas com energias específicas. Em outras palavras, as energias do elétron são quantizadas. Um elétron em qualquer uma das órbitas permitidas não deslocará em espiral para dentro do núcleo e, portanto, não irradiará energia. Bohr atribuiu a emissão de radiação feita por um átomo de hidrogênio energizado à transição do elétron de uma órbita de maior energia para uma de menor energia e à emissão de um quantum de energia (um fóton) sob a forma de luz (Figura 7.9). Bohr mostrou que as energias que um elétron de um átomo de hidrogênio pode ocupar são dadas por

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad (7.5)$$

onde $R_H$, *a constante de Rydberg*[4] do átomo de hidrogênio, tem o valor $2{,}18 \times 10^{-18}$ J. O número $n$ é um inteiro denominado *número quântico principal*, que tem os valores $n = 1, 2, 3, \ldots$.

O sinal negativo na Equação (7.5) é uma convenção arbitrária, indicando que a energia do elétron no átomo é *menor* do que a energia de um *elétron livre*, ou seja, um elétron que está infinitamente afastado do núcleo. A energia de um elétron livre é arbitrariamente igual a zero. Matematicamente, isso corresponde a estabelecer $n$ igual a infinito na Equação (7.5) para que $E_\infty = 0$. À medida que o elétron se aproxima do núcleo (à medida que $n$ diminui), $E_n$ torna-se maior em valor absoluto, mas também mais negativo. O valor mais negativo é então atingido quando $n = 1$, que corresponde ao estado de energia mais estável. Este denomina-se ***estado fundamental*** ou ***nível fundamental***, *o estado de menor energia de um sistema* (que é um átomo no nosso caso). A estabilidade do elétron diminui para $n = 2, 3, \ldots$. Cada um destes estados é chamado de ***estado excitado*** ou ***nível excitado***, pois tem uma *energia superior à do estado fundamental*. Diz-se que um elétron em um átomo de hidrogênio para o qual $n$ seja maior do que 1 está em um estado excitado. O raio de cada órbita circular no modelo de Bohr depende de $n^2$. Assim, à medida que $n$ aumenta de 1 para 2, 3, o raio da órbita aumenta muito rapidamente. Quanto mais excitado for o estado, mais afastado do núcleo o elétron se encontra (e menos fortemente ligado está a esse núcleo).

A teoria de Bohr permite explicar o espectro de linhas do átomo de hidrogênio. A energia radiante absorvida pelo átomo obriga o elétron a mover-se de um estado de menor energia (caracterizado por um menor valor de $n$) para um estado de maior energia (caracterizado por um maior valor de $n$). Inversamente, a energia radiante (na forma de um fóton) é emitida quando o elétron se move de um estado de maior energia para um de menor energia. O movimento quantizado do elétron de um estado de energia para outro é análogo ao movimento de uma bola de tênis subindo ou descendo um conjunto de degraus (Figura 7.10). A bola pode estar em qualquer degrau, mas não entre degraus. A sua passagem de um degrau mais baixo para um mais alto é um processo que requer energia, enquanto a passagem de um degrau mais alto para um mais baixo é um processo que libera energia. A quantidade de energia envolvida em qualquer tipo de mudança

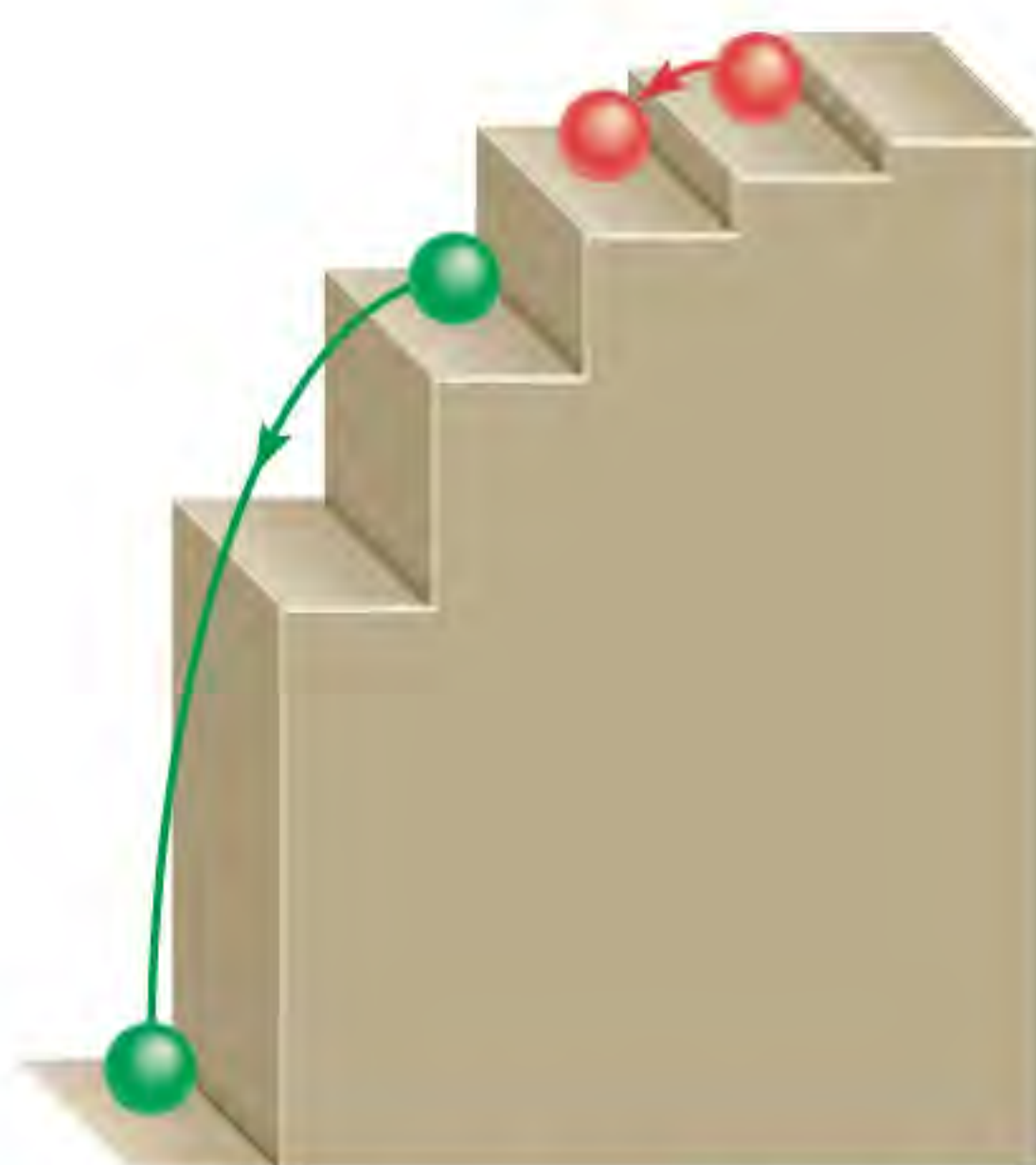



**Figura 7.10** Uma analogia mecânica para os processos de emissão. A bola pode estar em qualquer degrau, mas não entre degraus.

[4] Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco. A sua maior contribuição para a física foi o estudo dos espectros de linhas de muitos elementos.

é determinada pela distância entre os degraus inicial e final. Da mesma forma, a quantidade de energia necessária para mover o elétron no átomo de Bohr depende da diferença de energia entre os estados inicial e final.

Para aplicar a Equação (7.5) ao processo de emissão em um átomo de hidrogênio, vamos supor que o elétron está inicialmente em um estado caracterizado pelo número quântico principal $n_i$. Durante a emissão, o elétron decai para um estado de menor energia caracterizado pelo número quântico principal $n_f$ (os índices i e f correspondem aos estados inicial e final, respectivamente). Este estado de energia mais baixo pode ser outro estado menos excitado ou o estado fundamental. A diferença entre as energias dos estados inicial e final é

$$\Delta E = E_f - E_i$$

A partir da Equação (7.5),

$$E_f = -R_H\left(\frac{1}{n_f^2}\right)$$

e

$$E_i = -R_H\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$$

Então

$$\Delta E = \left(\frac{-R_H}{n_f^2}\right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2}\right)$$

$$= R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Como esta transição resulta na emissão de um fóton de frequência $\nu$ e energia $h\nu$, podemos escrever

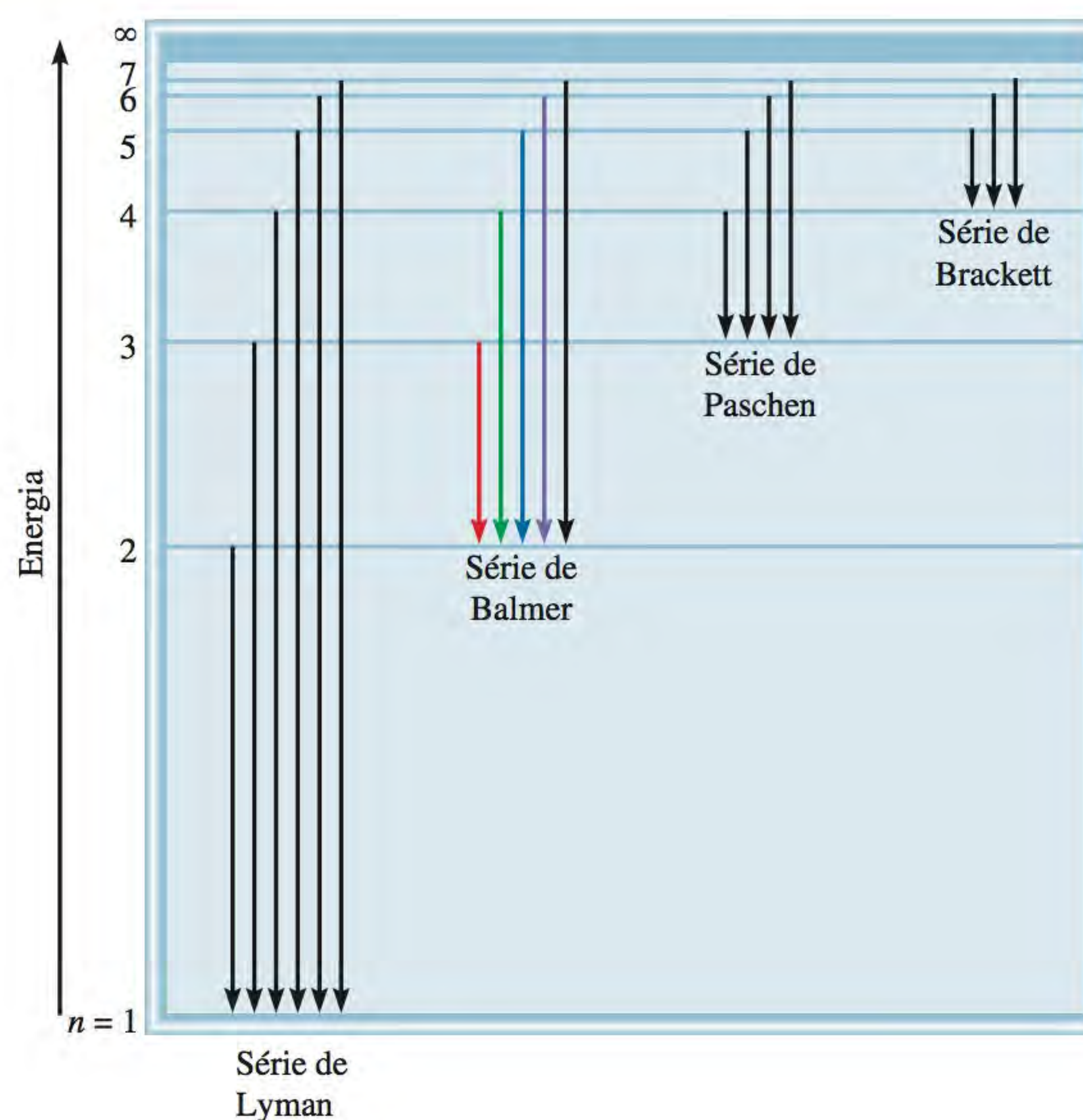
$$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \tag{7.6}$$

Quando um fóton é emitido, $n_i > n_f$. Consequentemente, o termo entre parênteses é negativo e $\Delta E$ é negativo (a energia é transferida para a vizinhança). Quando a energia é absorvida, $n_i < n_f$ e o termo entre parênteses é positivo, então $\Delta E$ é positivo. Cada linha no espectro de emissão corresponde a uma transição particular em um átomo de hidrogênio. Quando estudamos inúmeros átomos de hidrogênio, observamos todas as transições possíveis e, portanto, as linhas espectrais correspondentes. O brilho de uma linha espectral depende de quantos fótons com o mesmo comprimento de onda são emitidos.

O espectro de emissão do hidrogênio cobre uma larga gama de comprimentos de onda, do infravermelho ao ultravioleta. A Tabela 7.1 mostra as séries de transições no espectro do hidrogênio que foram batizadas com o nome dos

**Tabela 7.1** As diversas séries do espectro de emissão do átomo de hidrogênio

| Séries | $n_f$ | $n_i$ | Região espectral |
|---|---|---|---|
| Lymann | 1 | 2, 3, 4, ... | Ultravioleta |
| Balmer | 2 | 3, 4, 5, ... | Visível e ultravioleta |
| Paschen | 3 | 4, 5, 6, ... | Infravermelho |
| Brackett | 4 | 5, 6, 7, ... | Infravermelho |

**Figura 7.11** Os níveis de energia no átomo de hidrogênio e as várias séries de emissão. Cada nível de energia corresponde à energia associada a uma órbita permitida, conforme postulado por Bohr e mostrado na Figura 7.9. As linhas de emissão são identificadas de acordo com o esquema apresentado na Tabela 7.1.

seus descobridores. A série de Balmer foi particularmente fácil de estudar porque algumas das suas linhas se encontram na região do visível.

A Figura 7.9 mostra uma única transição. No entanto, são obtidas mais informações ao representar as transições conforme a Figura 7.11. Cada linha horizontal indica um nível de energia permitido para o elétron em um átomo de hidrogênio. Os níveis de energia estão identificados pelos seus números quânticos principais.

O Exemplo 7.4 ilustra o uso da Equação (7.6).

## Exemplo 7.4

Qual é o comprimento de onda de um fóton (em nanômetros) emitido durante uma transição do estado $n_i = 5$ para o estado $n_f = 2$ no átomo de hidrogênio?

***Estratégia*** São dados os estados inicial e final no processo de emissão. Podemos calcular a energia do fóton emitido usando a Equação (7.6). Então, das Equações (7.2) e (7.1), obtemos o comprimento de onda do fóton. O valor da constante de Rydberg é dado no texto.

***Resolução*** Da Equação (7.6), escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta E &= R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)\\ &= 2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right)\\ &= -4{,}58 \times 10^{-19}\,\text{J}\end{aligned}$$

O sinal negativo indica que esta energia está associada a um processo de emissão. Para calcular o comprimento de onda, omitiremos o sinal negativo de $\Delta E$, pois o comprimento de onda de um fóton deve ser positivo. Visto que $\Delta E = h\nu$ ou $\nu = \Delta E/h$, podemos calcular o comprimento de onda escrevendo

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu} \\ &= \frac{ch}{\Delta E} \\ &= \frac{(3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s})(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})}{4{,}58 \times 10^{-19}\ \text{J}} \\ &= 4{,}34 \times 10^{-7}\ \text{m} \\ &= 4{,}34 \times 10^{-7}\ \text{m} \times \left(\frac{1\ \text{nm}}{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}\right) = 434\ \text{nm}\end{aligned}$$

O sinal negativo está de acordo com a nossa convenção, pois a energia é liberada para a vizinhança.

***Verificação*** O comprimento de onda está na região visível da radiação eletromagnética (ver Figura 7.4). Isso está de acordo com o fato de que, como $n_f = 2$, esta transição dá lugar a uma linha espectral da série de Balmer (ver Figura 7.6).

***Exercício*** Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) de um fóton emitido durante uma transição do estado $n_i = 6$ para o estado $n_f = 4$ do átomo de hidrogênio?

Problemas semelhantes: 7.31, 7.32.

### *Revisão de conceitos*

Que transição no átomo de hidrogênio emitirá luz com o menor comprimento de onda? (a) $n_i = 5 \longrightarrow n_f = 3$ ou (b) $n_i = 4 \longrightarrow n_f = 2$.

O texto *Química em Ação* na página 290 discute um tipo especial de emissão atômica – os lasers.

## 7.4 Dualidade da natureza do elétron

Os físicos ficaram perplexos e intrigados com a teoria de Bohr. Eles questionaram por que as energias do elétron do hidrogênio são quantizadas. Em outras palavras, por que, em um átomo de Bohr, o elétron está restringido a orbitar em torno do núcleo a determinadas distâncias fixas? Durante uma década, ninguém, nem mesmo Bohr, apresentou uma explicação lógica. Em 1924, Louis de Broglie[5] deu uma solução para este enigma; de Broglie pensou que, se as ondas de luz podem se comportar como um feixe de partículas (fótons), então talvez partículas como os elétrons possam ter propriedades ondulatórias. De acordo com de Broglie, um elétron ligado ao núcleo comporta-se como uma *onda estacionária*.

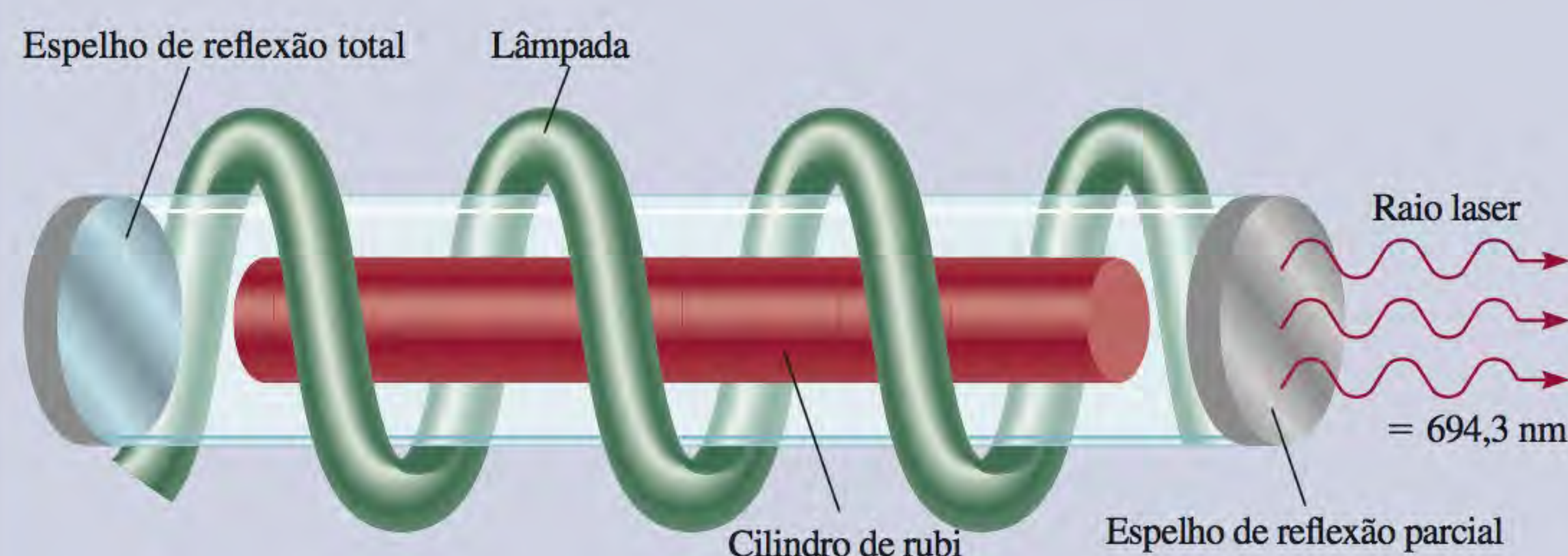
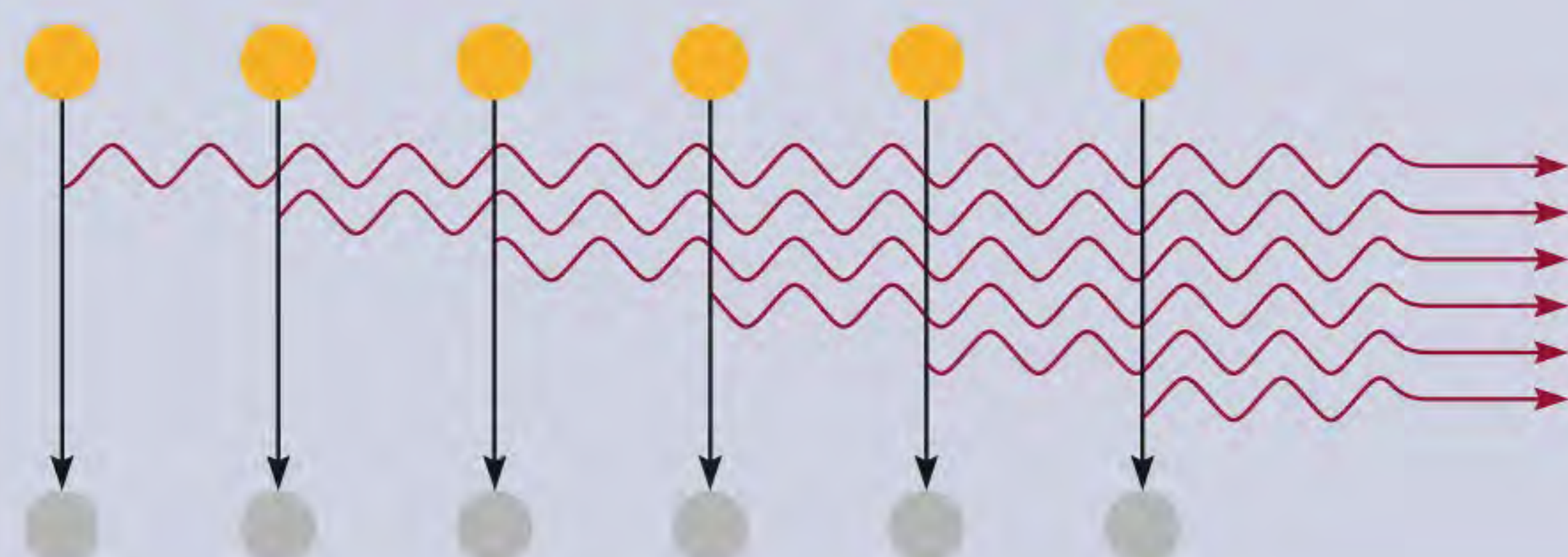
[5] Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Físico francês. Membro de uma antiga e nobre família da França, ele recebeu o título de príncipe. Na sua tese de doutorado, propôs que a matéria e a radiação têm simultaneamente propriedades ondulatórias e corpusculares. Por esse trabalho, de Broglie recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1929.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Laser – A luz esplendorosa

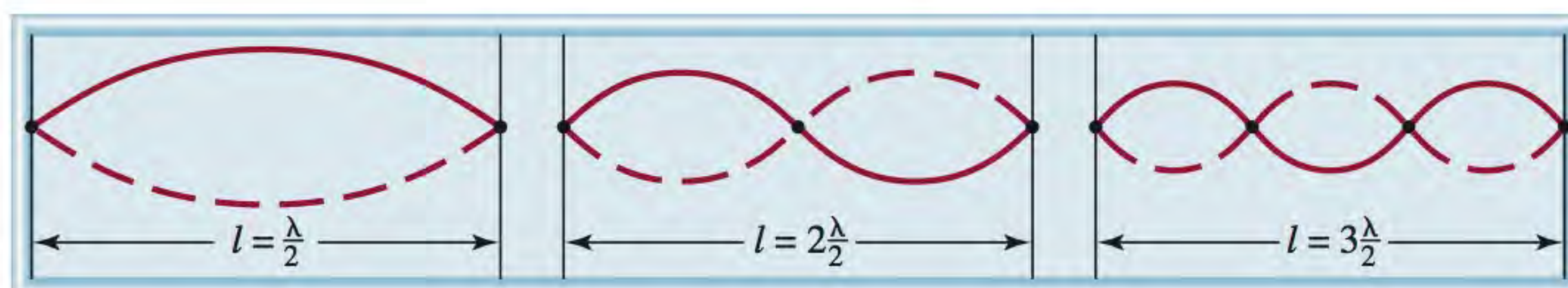
A palavra *laser* surge das iniciais de "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", um tipo especial de emissão que envolve átomos ou moléculas. Desde a sua descoberta, em 1960, o laser tem sido utilizado em numerosos sistemas preparados para operar nos estados gasoso, líquido e sólido. Estes sistemas emitem radiação com comprimentos de onda que vão do infravermelho ao ultravioleta, passando pelo visível. O aparecimento do laser revolucionou a ciência, a medicina e a tecnologia.

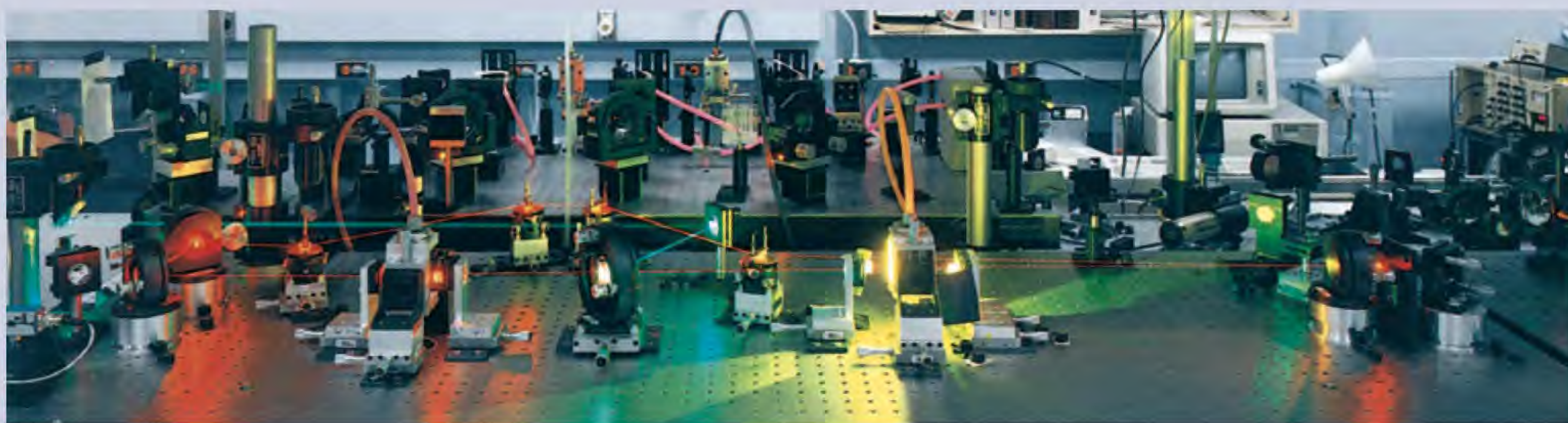
O primeiro laser conhecido foi o de rubi. O rubi é um mineral abrasivo contendo coríndon, $Al_2O_3$, no qual alguns íons $Al^{3+}$ foram substituídos por íons $Cr^{3+}$. Usa-se uma lâmpada para excitar os átomos de crômio para um nível de energia maior. Os átomos excitados são instáveis, de modo que, em

Espelho de reflexão total
Lâmpada
Raio laser
= 694,3 nm
Cilindro de rubi
Espelho de reflexão parcial

A emissão de luz laser em um laser de rubi.

A emissão estimulada de um fóton por outro fóton em um processo em cascata que conduz à emissão de luz laser. A sincronização das ondas de luz produz um feixe laser intensamente penetrante.

As ondas estacionárias podem ser geradas dedilhando, por exemplo, a corda de um violão (Figura 7.12). As ondas são descritas como estacionárias porque não se propagam ao longo da corda. Alguns pontos da corda, denominados ***nós***, não se movem; isto é, *a amplitude da onda nesses pontos é zero*. Existe um nó em cada extremidade e pode haver nós entre elas. Quanto maior for a frequência de vibração, menor o comprimento de onda da onda estacionária e maior o número de nós. Como mostra a Figura 7.12, só podem existir certos comprimentos de onda em qualquer dos movimentos permitidos da corda.

$l = \frac{\lambda}{2}$  $l = 2\frac{\lambda}{2}$  $l = 3\frac{\lambda}{2}$

**Figura 7.12** As ondas estacionárias geradas pela vibração de uma corda de violão. Cada ponto representa um nó. O comprimento da corda ($l$) deve ser igual a um número inteiro multiplicado pela metade do comprimento de onda ($\lambda/2$).

um dado instante, alguns deles retornam ao estado fundamental emitindo um fóton na região vermelha do espectro. O fóton é refletido entre os espelhos, situados nos lados opostos do tubo laser, movimentando-se várias vezes para trás e para a frente. Este fóton pode estimular a emissão de fótons, com um comprimento de onda exatamente igual, em outros átomos de cromo excitados; estes fótons, por sua vez, podem estimular a emissão de mais fótons, e assim sucessivamente. Como as ondas de luz estão *em fase* – isto é, os seus máximos e mínimos coincidem – os fótons reforçam-se mutuamente, aumentando a intensidade da radiação em cada passagem entre os espelhos. Um dos espelhos é apenas parcialmente refletor, de modo que, quando a luz atinge certa intensidade, ela emerge do espelho como um raio laser. Conforme o modo de operação, a luz laser pode ser emitida em pulsos (como no caso do laser de rubi) ou em ondas contínuas.

A luz laser é caracterizada por três propriedades: é intensa, tem um comprimento de onda precisamente conhecido (e, portanto, a sua energia é bem determinada) e é *coerente*. Ser coerente significa que as ondas de luz estão todas em fase. As aplicações dos lasers são muito diversas. A sua elevada intensidade e facilidade de focagem torna-os adequados para a cirurgia oftalmológica, para a perfuração e soldagem de metais e para a realização de fusões nucleares. O fato de serem altamente colimados e terem comprimentos de onda precisamente conhecidos torna-os muito úteis em telecomunicações. Os lasers são também utilizados na separação de isótopos, na holografia (fotografia tridimensional), nos leitores e gravadores de discos compactos e nos supermercados para o processamento dos códigos de barras. Os lasers têm desempenhado um papel importante na investigação espectroscópica de propriedades moleculares e de muitos processos químicos e biológicos, sendo cada vez mais utilizados para explorar os detalhes das reações químicas.

Lasers modernos utilizados no laboratório de investigação do Dr. A. H. Zewall no Instituto de Tecnologia da Califórnia.

De Broglie argumentou que, se um elétron se comporta realmente como uma onda no átomo de hidrogênio, o comprimento da onda tem de se ajustar exatamente à circunferência da órbita (Figura 7.13). Caso contrário, a onda iria sendo parcialmente anulada em órbitas sucessivas. No final, a amplitude da onda seria reduzida a zero e a onda deixaria de existir.

A relação entre a circunferência de uma órbita permitida ($2\pi r$) e o comprimento de onda ($\lambda$) é dada por

$$2\pi r = n\lambda \tag{7.7}$$

onde $r$ é o raio da órbita, $\lambda$ é o comprimento de onda da onda do elétron e $n = 1, 2, 3, \ldots$ Como $n$ é um inteiro, então $r$ apenas pode adquirir alguns valores bem definidos à medida que $n$ aumenta de 1 para 2, para 3 e assim por diante. Como a energia do elétron depende do tamanho da órbita (ou do valor de $r$), o seu valor tem de estar quantizado.

O raciocínio de de Broglie levou à conclusão de que as ondas podem se comportar como partículas e as partículas podem exibir propriedades de ondas. Ele deduziu que as propriedades corpusculares e ondulatórias estão relacionadas pela expressão

Ao usar a Equação (7.8), $m$ deve ser expresso em quilogramas, e $u$, em m/s.

$$\lambda = \frac{h}{mu} \tag{7.8}$$

onde $\lambda$, $m$ e $u$ são, respectivamente, o comprimento de onda associado a uma partícula em movimento, a sua massa e a sua velocidade. A Equação (7.8) implica que uma partícula em movimento pode ser tratada como uma onda e uma onda pode exibir as propriedades de uma partícula. Note que o membro esquerdo da Equação (7.8) envolve o comprimento de onda, uma propriedade ondulatória, enquanto o membro direito faz referência à massa, uma propriedade claramente corpuscular.

(a)

(b)

**Figura 7.13** (a) A circunferência da órbita é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta é uma órbita permitida. (b) A circunferência da órbita não é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Como resultado, a onda do elétron não se fecha em si mesma. Esta é uma órbita proibida.

## Exemplo 7.5

Calcule o comprimento de onda da "partícula" nos seguintes casos: (a) O saque mais rápido no jogo de tênis é cerca de 68 m/s. Calcule o comprimento de onda associado a uma bola de tênis com $6{,}00 \times 10^{-2}$ kg que se move a essa velocidade. (b) Calcule o comprimento de onda de um elétron ($9{,}1094 \times 10^{-31}$ kg) que se move à mesma velocidade de 68 m/s.

***Estratégia*** São dadas a massa e a velocidade da partícula em (a) e (b) e devemos calcular o comprimento de onda, portanto, precisamos da Equação (7.8). Note que como as unidades da constante de Planck são J · s, $m$ e $u$ devem estar em kg e m/s (1 · J = 1 kg m²/s²), respectivamente.

***Resolução*** (a) Usando a Equação (7.8)

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(6\ 0 \times 10^{-2}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}} \\ &= 1{,}6 \times 10^{-34}\ \text{m}\end{aligned}$$

***Comentário*** Este comprimento de onda é demasiado pequeno se considerarmos que o tamanho de um átomo é da ordem de $1 \times 10^{-10}$ m. Assim, as propriedades ondulatórias de uma bola de tênis não podem ser detectadas por qualquer instrumento de medição.

(b) Neste caso,

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(9{,}1094 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}} \\ &= 1{,}1 \times 10^{-5}\ \text{m}\end{aligned}$$

Problemas semelhantes: 7.40, 7.41.

***Comentário*** Este comprimento de onda ($1{,}1 \times 10^{-5}$ m ou $1{,}1 \times 10^{4}$ nm) está na região do infravermelho. Este cálculo mostra que apenas os elétrons (ou outras partículas submicroscópicas) têm comprimentos de onda mensuráveis.

***Exercício*** Calcule o comprimento de onda (em nanômetros) de um átomo de hidrogênio (massa = $1{,}674 \times 10^{-27}$ kg) que se move à velocidade de $7{,}00 \times 10^{2}$ cm/s.

(a) (b)

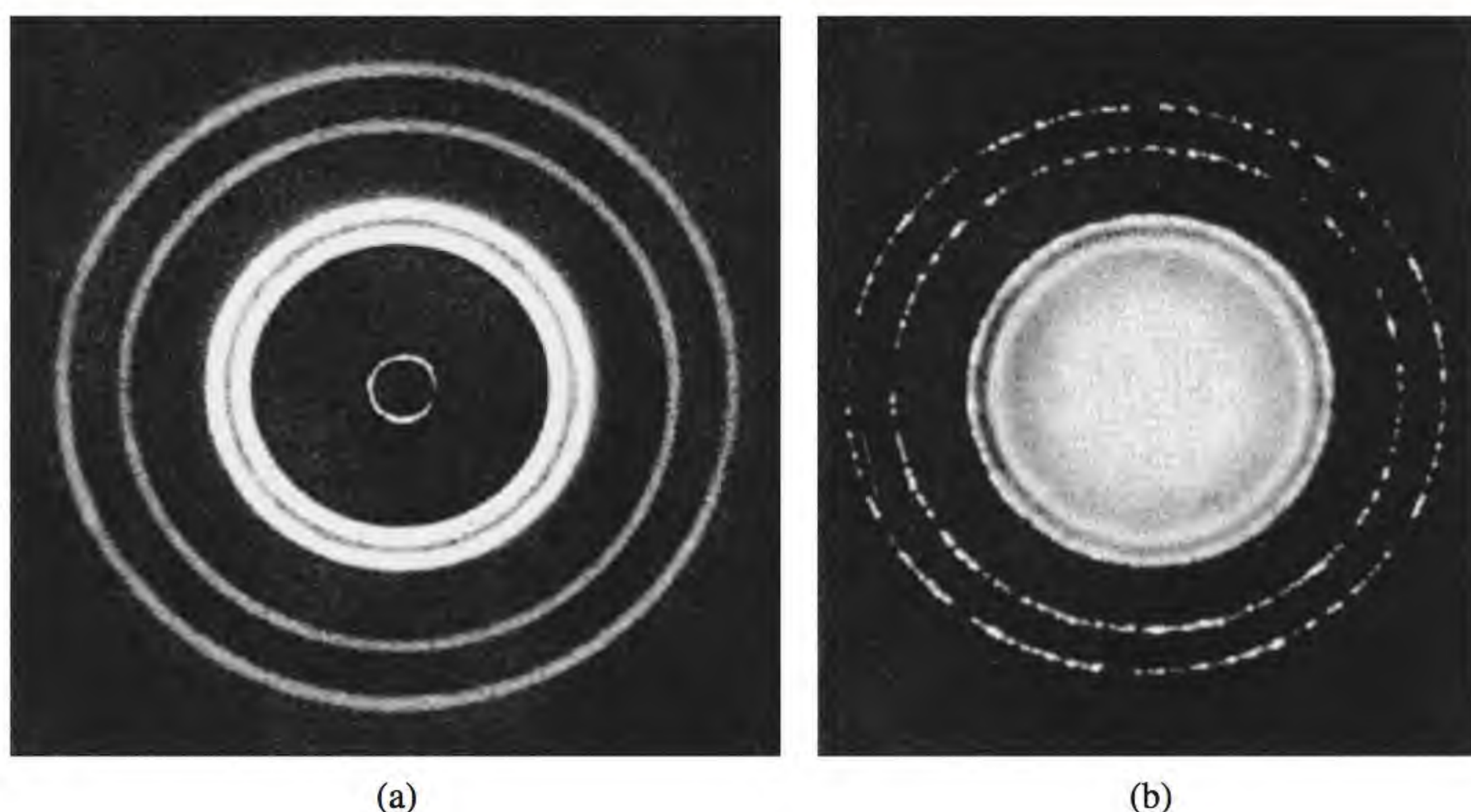



**Figura 7.14** (a) Padrão da difração de raios X de uma folha de alumínio. (b) Difração eletrônica de uma folha de alumínio. A semelhança das duas imagens mostra que os elétrons podem se comportar como os raios X e exibir propriedades ondulatórias.

### Revisão de conceitos

Qual é a quantidade na Equação (7.8) que é responsável pelos objetos macroscópicos não mostrarem propriedades ondulatórias observáveis?

O Exemplo 7.5 mostra que, apesar de a equação de de Broglie poder ser aplicada a diversos sistemas, as propriedades ondulatórias tornam-se observáveis apenas em objetos submicroscópicos. Pouco depois de de Broglie ter introduzido esta equação, Clinton Davisson[6] e Lester Germer[7] nos Estados Unidos e G. P. Thomson[8] na Inglaterra demonstraram que os elétrons possuem realmente propriedades ondulatórias. Ao passar um feixe de elétrons através de uma fina folha de ouro, Thomson obteve em uma tela um conjunto de anéis concêntricos, imagem semelhante à observada quando se utilizam raios X (que são ondas). A Figura 7.14 mostra essas imagens para o alumínio.

O texto *Química em Ação* na página 294 descreve a microscopia eletrônica.

## 7.5 Mecânica quântica

Ao sucesso espectacular da teoria de Bohr seguiu-se uma série de desilusões. A abordagem de Bohr não explicava os espectros de emissão de átomos contendo mais do que um elétron, como os átomos de hélio e de lítio, nem o aparecimento de novas raias no espectro de emissão do hidrogênio quando lhe era aplicado um campo magnético. Outro problema surgiu com a descoberta de propriedades ondulatórias nos elétrons: como a "posição" de uma onda pode ser especificada? Não podemos definir a localização precisa de uma onda porque esta se estende no espaço.

**Na realidade, a teoria de Bohr conseguiu explicar os espectros de emissão dos íons $He^{+}$ e $Li^{2+}$, tal como o do hidrogênio. No entanto, estes três sistemas têm algo em comum – cada um contém um único elétron. Assim, o modelo de Bohr funciona com sucesso apenas para o hidrogênio e para os íons "do tipo do hidrogênio".**

[6] Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Físico americano. Em 1937, recebeu o Prêmio Nobel de Física, junto com G. P. Thomson, por ter demonstrado as propriedades ondulatórias dos elétrons.

[7] Lester Herbet Germer (1896-1972). Físico americano. Descobriu (com Davisson) as propriedades ondulatórias dos elétrons.

[8] George Paget Thomson (1892-1975). Físico inglês. Filho de J. J. Thomson. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1937, junto com Clinton Davisson, por ter demonstrado as propriedades ondulatórias dos elétrons.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Microscopia eletrônica

O microscópio eletrônico é uma aplicação extremamente importante das propriedades ondulatórias dos elétrons porque produz imagens de objetos que não podem ser vistos a olho nu ou com microscópios ópticos. De acordo com as leis da óptica, é impossível formar uma imagem de um objeto que seja menor do que metade do comprimento de onda da luz utilizada para a observação. Como a gama de comprimentos de onda da luz visível começa a cerca de 400 nm, ou $4 \times 10^{-5}$ cm, não conseguimos ver algo menor do que $2 \times 10^{-5}$ cm. Em princípio, podemos ver objetos na escala atômica e molecular usando raios X, cujos comprimentos de onda variam de 0,01 nm até 10 nm. No entanto, os raios X não podem ser focados, logo, não formam imagens bem definidas. Os elétrons, por outro lado, são partículas carregadas que podem ser focadas, tal como as imagens em uma tela de televisão, pela aplicação de um campo elétrico ou magnético. De acordo com a Equação (7.8), o comprimento de onda de um elétron é inversamente proporcional à sua velocidade. Ao acelerar elétrons a altas velocidades, conseguimos obter comprimentos de onda tão pequenos quanto 0,004 nm.

Um tipo diferente de microscópio eletrônico, chamado *microscópio de varredura de tunelamento* ou STM (*Scanning Tunneling Microscope*), usa outra propriedade mecânico-quântica do elétron para produzir a imagem de átomos na superfície de uma amostra. Devido à sua massa extremamente pequena, um elétron pode penetrar em uma barreira (em vez de passar sobre ela). Este fenômeno designa-se "tunelamento". O STM consiste em uma agulha de tungstênio com uma ponta muito fina, que é a fonte dos elétrons para o tunelamento. Uma diferença de potencial é aplicada entre a agulha e a superfície da amostra para induzir elétrons através do espaço até a amostra para o tunelamento. À medida que a agulha se move sobre a amostra, à distância de alguns diâmetros atômicos da superfície, mede-se a corrente de tunelamento. Esta corrente diminui com o aumento da distância da amostra. Usando um ciclo de realimentação, a posição vertical da ponta pode ser ajustada para uma distância constante da superfície. A extensão desses ajustes, os quais determinam o perfil da amostra, é registrada e exibida como uma imagem tridimensional em falsa cor.

O microscópio eletrônico e o STM estão entre as ferramentas mais poderosas na investigação química e biológica.

Micrografia eletrônica mostrando uma célula de um glóbulo vermelho normal e uma célula de um glóbulo vermelho em forma de foice da mesma pessoa.

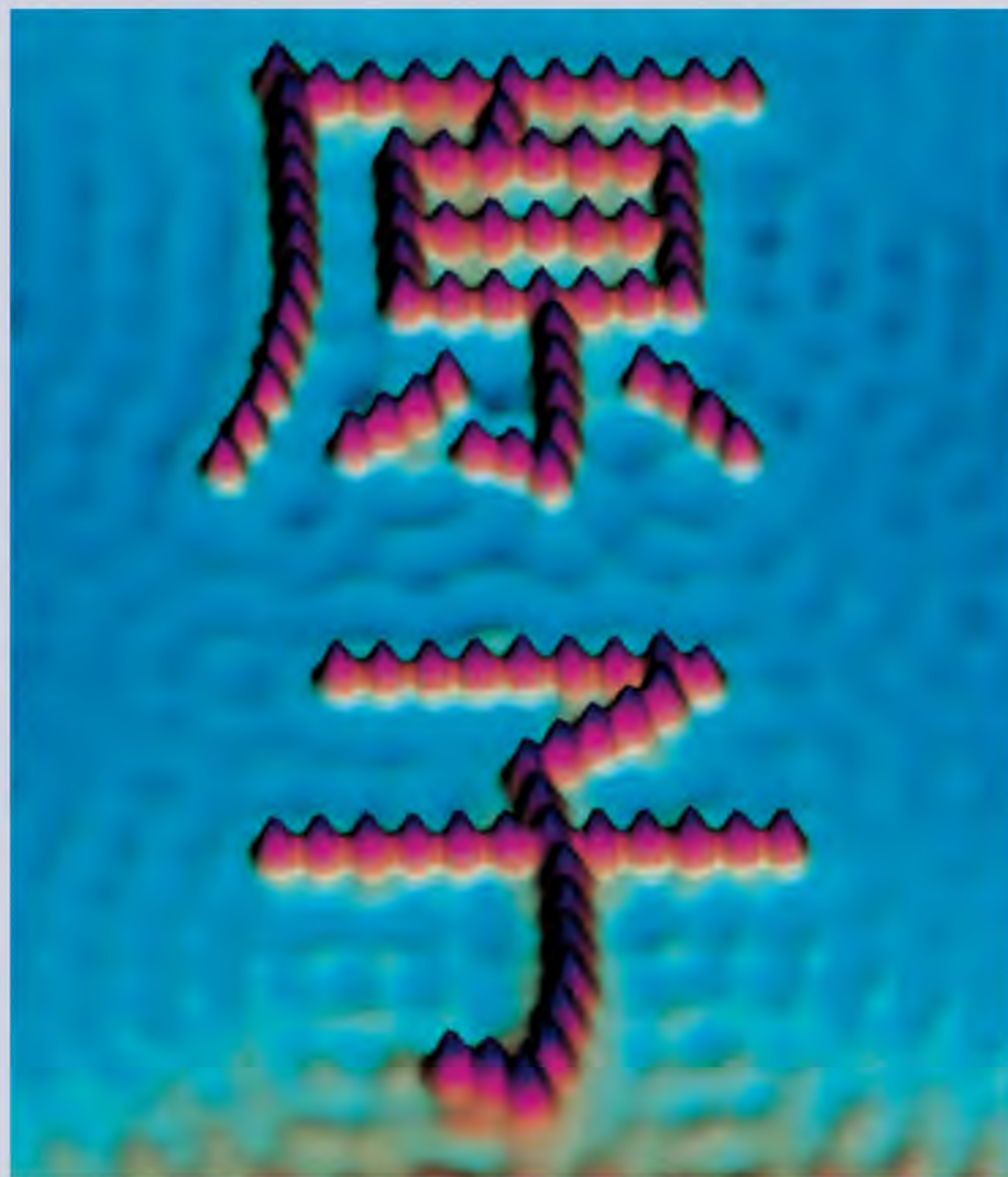



Imagem STM de átomos de ferro dispostos em uma superfície de cobre de modo a exibir os caracteres chineses para a palavra átomo.

Para descrever o problema da localização de uma partícula subatômica que se comporta como uma onda, Werner Heisenberg[9] formulou o que hoje é denominado ***princípio da incerteza de Heisenberg:*** *é impossível determinar simultaneamente, e com exatidão, o momento linear p (definido como a massa vezes a velocidade) e a posição de uma partícula.* Matematicamente, temos:

**O sinal $\geq$ significa que o produto $\Delta x \Delta p$ pode ser maior ou igual a $h/4\pi$, mas que nunca pode ser menor. Além disso, ao utilizar a Equação (7.9), $m$ deve ser expresso em quilogramas, e $u$, em m/s.**

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \tag{7.9}$$

onde $\Delta x$ e $\Delta p$ são, respectivamente, as incertezas na medição da posição e do momento. Os sinais $\geq$ têm o seguinte significado. Se as incertezas de medição da posição e do momento forem grandes (digamos, em uma experiência menos rigorosa), o produto pode ser substancialmente maior do que $h/4\pi$ (daí o sinal $>$). O significado da Equação 7.9 é que mesmo nas condições mais favoráveis para medir a posição e o momento, o produto das incertezas nunca pode ser menor que $h/4\pi$ (daí o sinal =). Assim, tornar a medição *mais* precisa do momento de uma partícula (isto é, fazer $\Delta p$ ser uma *quantidade pequena*) significa que a posição deve tornar-se correspondentemente *menos* precisa (isto é, $\Delta p$ se tornará *maior*). Da mesma forma, se a posição da partícula for conhecida *mais* precisamente, a medição do seu momento se torna menos precisa.

Aplicando o princípio da incerteza de Heisenberg ao átomo de hidrogênio, vemos que, na realidade, o elétron não se move em volta do núcleo segundo uma trajetória bem definida, como Bohr pensava inicialmente. Se tal acontecesse, poderíamos determinar, de forma precisa e simultânea, a posição do elétron (a partir do raio da órbita) e o seu momento (a partir da energia cinética), violando assim o princípio da incerteza.

## Exemplo 7.6

(a) Um elétron desloca-se a uma velocidade de $8{,}0 \times 10^6$ m/s. Se a incerteza na medição da velocidade for 1,0% da velocidade, calcule a incerteza na posição do elétron. A massa do elétron é $9{,}1094 \times 10^{-31}$ kg. (b) Uma bola de beisebol com a massa de 0,15 kg atirada a 100 milhas por hora tem um momento de 6,7 kg · m/s. Se a incerteza na medição deste momento for $1{,}0 \times 10^{-7}$ do momento, calcule a incerteza na posição da bola de beisebol.

***Estratégia*** Para calcular a incerteza *mínima* tanto em (a) como em (b), usamos um sinal de igual na Equação (7.9).

***Resolução*** (a) A incerteza na velocidade $u$ do elétron é

$$\begin{aligned}\Delta u &= 0{,}010 \times 8{,}0 \times 10^6 \text{ m/s} \\ &= 8{,}0 \times 10^4 \text{ m/s}\end{aligned}$$

O momento ($p$) é $p = mu$, logo,

$$\begin{aligned}\Delta p &= m\Delta u \\ &= 9{,}1094 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 8.0 \times 10^4 \text{ m/s} \\ &= 7{,}3 \times 10^{-26} \text{ kg} \times \text{m/s}\end{aligned}$$

*(Continua)*

[9] Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Físico alemão. Foi um dos fundadores da teoria quântica moderna. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1932.

*(Continuação)*

A partir da Equação (7.9), a incerteza na posição do elétron é

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi \Delta p}$$
$$= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{4\pi(7{,}3 \times 10^{-26}\ \text{kg} \cdot \text{m/s})}$$
$$= 7{,}2 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

Esta incerteza corresponde a cerca de 4 diâmetros atômicos.

(b) A incerteza na posição da bola de beisebol é

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi \Delta p}$$
$$= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{4\pi \times 1{,}0 \times 10^{-7} \times 6{,}7\ \text{kg} \cdot \text{m/s}}$$
$$= 7{,}9 \times 10^{-29}\ \text{m}$$

Este número é tão pequeno que não tem importância, isto é, praticamente não há incerteza na determinação da posição da bola no mundo macroscópico.

Problemas semelhantes: 7.128, 7.146.

***Exercício*** Estime a incerteza na velocidade de uma molécula de oxigênio se se souber que sua posição é ±3 nm. A massa de uma molécula de oxigênio é $5{,}31 \times 10^{-26}$ kg.

Bohr contribuiu significativamente para a nossa compreensão dos átomos e a sua sugestão de que a energia do elétron em um átomo está quantizada permanece válida. No entanto, a sua teoria não fornece uma descrição completa do comportamento eletrônico nos átomos. Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger[10], usando uma técnica matemática complicada, formulou uma equação que descreve o comportamento e as energias de partículas submicroscópicas em geral. A *equação de Schrödinger*, análoga às leis do movimento de Newton para objetos macroscópicos, requer cálculo avançado para a sua resolução e não será discutida aqui. É importante saber, contudo, que a equação incorpora simultaneamente o comportamento corpuscular, em termos da massa $m$, e o comportamento ondulatório, em termos de uma *função de onda* $\psi$ (psi), a qual depende da localização espacial do sistema (tal como um elétron em um átomo).

A função de onda não tem, por si só, significado físico direto. No entanto, a probabilidade de encontrar o elétron em certa região do espaço é proporcional ao quadrado da função de onda, $\psi^2$. A ideia de relacionar $\psi^2$ com a probabilidade teve origem em uma analogia baseada na teoria ondulatória. De acordo com esta teoria, a intensidade da luz é proporcional ao quadrado da amplitude da onda, ou seja, $\psi^2$. O local mais provável para encontrar um fóton é onde a intensidade seja maior, isto é, onde o valor de $\psi^2$ seja maior. Um argumento semelhante associa $\psi^2$ com a probabilidade de encontrar um elétron nas regiões vizinhas ao núcleo.

A equação de Schrödinger iniciou uma nova era da física e da química, pois lançou um novo campo, a *mecânica quântica* (também denominada *mecânica ondulatória*). Atualmente, chamamos de "teoria quântica antiga" os desenvolvimentos da teoria quântica desde 1913 – o ano em que Bohr apresentou a sua análise do átomo de hidrogênio – até 1926.

## Descrição mecânico-quântica do átomo de hidrogênio

A equação de Schrödinger especifica os estados de energia que um elétron pode ocupar em um átomo de hidrogênio e identifica as funções de onda ($\psi$) correspondentes. Estes estados de energia e funções de onda são caracterizados por

[10] Erwin Schrödinger (1887-1961). Físico austríaco. Formulou a mecânica ondulatória que estabeleceu os fundamentos da teoria quântica moderna. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1933.

um conjunto de números quânticos (que discutiremos adiante), com os quais construímos um modelo abrangente do átomo de hidrogênio.

Embora a mecânica quântica indique que não podemos marcar a posição exata de um elétron em um átomo, ela define a região onde o elétron deve estar em um dado instante. O conceito de ***densidade eletrônica*** *dá a probabilidade de um elétron ser encontrado em uma região particular de um átomo.* O quadrado da função de onda, $\psi^2$, define a distribuição da densidade eletrônica no espaço tridimensional em volta do núcleo. Regiões de elevada densidade eletrônica representam uma probabilidade elevada da presença do elétron, enquanto o oposto se verifica para regiões de baixa densidade eletrônica (Figura 7.15).

**Figura 7.15** Representação da distribuição de densidade eletrônica ao redor do núcleo de um átomo de hidrogênio. Há uma elevada probabilidade de encontrar o elétron mais perto do núcleo.

De modo a distinguir a descrição mecânico-quântica de um átomo da descrição do modelo de Bohr, falamos em orbital atômico em vez de órbita. Um ***orbital atômico*** pode ser entendido como *a função de onda de um elétron em um átomo*. Quando dizemos que um elétron está em um certo orbital, isso significa que a distribuição da densidade eletrônica ou a probabilidade de localizar o elétron no espaço é descrita pelo quadrado da função de onda associada a esse orbital. Um orbital atômico, por conseguinte, tem uma energia e distribuição eletrônica características.

A equação de Schrödinger funciona perfeitamente para um átomo simples de hidrogênio com um elétron e um próton, mas verifica-se que ela não pode ser resolvida com exatidão para qualquer átomo contendo mais de um elétron! Os químicos e físicos, felizmente, aprenderam a superar este tipo de dificuldade por meio da aproximação. Por exemplo, embora o comportamento dos elétrons em ***átomos polieletrônicos*** (isto é, *átomos contendo dois ou mais elétrons*) não seja o mesmo que em um átomo de hidrogênio, supomos que a diferença não é provavelmente muito grande. Assim, podemos considerar as energias e funções de onda obtidas para o átomo de hidrogênio como boas aproximações do comportamento dos elétrons em átomos mais complexos. De fato, esta aproximação fornece uma descrição razoável do comportamento eletrônico em átomos polieletrônicos.

**Embora o átomo de hélio contenha apenas dois elétrons, na mecânica quântica ele é considerado um átomo polieletrônico.**

### *Revisão de conceitos*

Qual é a diferença entre $\psi$ e $\psi^2$ para o elétron de um átomo de hidrogênio?

## 7.6 Números quânticos

Na mecânica quântica, são necessários três ***números quânticos*** para *descrever a distribuição dos elétrons no hidrogênio e em outros átomos*. Estes números derivam da resolução matemática da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e são chamados de *número quântico principal*, *número quântico de momento angular* e *número quântico magnético*. Estes números quânticos serão usados para descrever os orbitais atômicos e para identificar os elétrons que neles se encontram. Um quarto número quântico – *número quântico de spin* – descreve o comportamento de um elétron específico e completa a descrição dos elétrons nos átomos.

### Número quântico principal (*n*)

O número quântico principal ($n$) pode ter valores inteiros 1, 2, 3, e assim sucessivamente; corresponde ao número quântico da Equação (7.5). Em um átomo de hidrogênio, o valor de $n$ determina a energia de um orbital. Como veremos brevemente, isto não se aplica a átomos de muitos elétrons. O número quântico principal também se relaciona com a distância média entre o elétron e o núcleo em um determinado orbital. Quanto maior for o valor de $n$, maior será a distância média entre o elétron (em um dado orbital) e o núcleo e, por conseguinte, maior será o orbital.

**A Equação (7.5) aplica-se apenas ao átomo de hidrogênio.**

O valor de $\ell$ é fixado com base no tipo do orbital.

## Número quântico de momento angular ($\ell$)

O número quântico de momento angular ($\ell$) está relacionado com a "forma" dos orbitais (ver Seção 7.7). Os valores de $\ell$ dependem do valor do número quântico principal, $n$. Para um dado valor de $n$, $\ell$ tem os valores inteiros possíveis entre 0 e $(n - 1)$. Se $n = 1$, há apenas um valor possível de $\ell$; isto é, $\ell = n - 1 = 1 - 1 = 0$. Se $n = 2$, há dois valores de $\ell$: 0 e 1. Se $n = 3$, há três valores de $\ell$: 0, 1 e 2. O valor de $\ell$ é designado geralmente pelas letras $s, p, d, \ldots$, como segue:

| $\ell$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nome do orbital | s | p | d | f | g | h |

Assim, se $\ell = 0$, temos um orbital $s$; se $\ell = 1$, temos um orbital $p$, e assim sucessivamente.

A sequência das letras ($s$, $p$ e $d$) tem uma origem histórica. Os físicos que estudaram os espectros de emissão tentaram correlacionar as linhas espectrais observadas com os estados de energia particulares envolvidos nas transições. Eles notaram que algumas das linhas eram estreitas (do inglês ***s**harp*); outras eram espalhadas ou difusas (do inglês ***d**iffuse*); e outras ainda eram muito fortes e, por esse motivo, foram designadas como linhas principais (do inglês ***p**rincipal*). Como tal, atribuíram-se a esses estados de energia as letras iniciais de cada adjetivo. Contudo, depois da letra $d$ e começando com a letra $f$ para fundamental (do inglês ***f**undamental*), as designações dos orbitais seguem a ordem alfabética.

Lembre que "2" em 2*s* se refere ao valor de *n* e que "*s*" simboliza o valor de $\ell$.

Um conjunto de orbitais com o mesmo valor de $n$ é frequentemente denominado como uma camada. Um ou mais orbitais com o mesmo $n$ e $\ell$ são referidos como uma subcamada. Por exemplo, a camada com $n = 2$ é composta por duas subcamadas, $\ell = 0$ e $\ell = 1$ (os valores permitidos para $n = 2$). Estas subcamadas são denominadas subcamadas 2$s$ e 2$p$ onde 2 designa o valor de $n$, e $s$ e $p$ designam os valores de $\ell$.

## Número quântico magnético ($m_\ell$)

O número quântico magnético ($m_\ell$) descreve a orientação do orbital no espaço (ver Seção 7.7). Dentro de uma subcamada, o valor de $m_\ell$ depende do valor do número quântico de momento angular, $\ell$. Para um certo valor de $\ell$ há $(2\ell + 1)$ valores inteiros de $m_\ell$:

$$-\ell, (-\ell + 1), \ldots 0, \ldots (+\ell - 1), +\ell$$

Se $\ell = 0$, então $m_\ell = 0$. Se $\ell = 1$, então há $[(2 \times 1) + 1]$, ou seja, três valores de $m_\ell$, isto é, $-1$, 0 e 1. Se $\ell = 2$, há $[(2 \times 2) + 1]$, ou cinco valores de $m_\ell$: $-2$, $-1$, 0, 1 e 2. O número de valores de $m_\ell$ indica o número de orbitais em uma subcamada com um valor particular de $\ell$.

Para concluir a nossa discussão destes três números quânticos, consideremos a situação em que $n = 2$ e $\ell = 1$. Estes valores de $n$ e $\ell$ indicam que temos uma subcamada 2$p$ e nesta subcamada temos *três* orbitais 2$p$ (porque existem três valores de $m_\ell$, que são $-1$, 0 e 1).



**Figura 7.16** Spins de um elétron no (a) sentido horário e (b) no sentido anti-horário. Os campos magnéticos gerados por esses dois movimentos de spin são análogos aos criados pelos dois ímãs. As setas para cima e para baixo são usadas para representar os dois sentidos do spin.

## Número quântico de spin eletrônico ($m_s$)

Experiências em espectros de emissão de átomos de hidrogênio e de sódio mostraram que as linhas dos espectros de emissão podiam ser desdobradas pela aplicação de um campo magnético externo. A única maneira que os físicos encontraram para explicar estes resultados foi supor que os elétrons se comportam como pequenos ímãs. Se pensarmos nos elétrons como rodando sobre o seu próprio eixo, tal como a Terra, então as suas propriedades magnéticas podem ser justificadas. De acordo com a teoria eletromagnética, uma carga em rotação gera um campo magnético e é este movimento que faz o elétron comportar-se como um ímã. A Figura 7.16

**Figura 7.17** Arranjo experimental para demonstrar o movimento de spin dos elétrons. Um feixe de átomos atravessa um campo magnético. Por exemplo, quando um átomo de hidrogênio com um único elétron passa através do campo, ele é defletido em uma ou outra direção, conforme o sentido do spin. Em um fluxo contendo muitos átomos, haverá distribuições iguais dos dois tipos de spin, assim, duas manchas de igual intensidade são observadas no alvo.

mostra os dois movimentos giratórios de um elétron, um no sentido horário e outro no sentido anti-horário. Para considerar o movimento de rotação do elétron (spin eletrônico), é necessário introduzir um quarto número quântico, denominado *número quântico de spin eletrônico* ($m_s$), que tem os valores de $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Uma demonstração conclusiva da existência do spin eletrônico foi realizada por Otto Stern[11] e Walther Gerlach[12] em 1924. A Figura 7.17 mostra o arranjo experimental básico. Um feixe de átomos gasosos gerados por um forno quente passa através de um campo magnético não homogêneo. A interação entre um elétron e o campo magnético provoca um desvio do trajeto linear do átomo. Como os movimentos de spin são completamente aleatórios, os elétrons de metade dos átomos giram em uma direção e serão desviados para um lado; os elétrons da outra metade dos átomos girarão na direção oposta e esses átomos serão desviados para o outro lado. Assim, duas regiões de igual intensidade serão observadas no alvo detector.

**Na sua experiência, Stern e Gerlach usaram átomos de prata, que contêm apenas um elétron desemparelhado. Para ilustrar o princípio, podemos supor que foram utilizados no estudo átomos de hidrogênio.**

### Revisão de conceitos

Determine os quatro números quânticos de cada um dos dois elétrons de um orbital 6*s*.

## 7.7 Orbitais atômicos

A Tabela 7.2 mostra a relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos. Vemos que, quando $\ell = 0$, $(2\ell + 1) = 1$ e há apenas um valor de $m_\ell$, portanto, temos um orbital *s*. Quando $\ell = 1$, $(2\ell + 1) = 3$ e há três valores de $m_\ell$ ou três orbitais *p*, designados por $p_x$, $p_y$ e $p_z$. Quando $\ell = 2$, $(2\ell + 1) = 5$ e há cinco valores de $m_\ell$ e os cinco orbitais correspondentes *d* são designados com subscritos mais elaborados. Nas seções seguintes consideraremos os orbitais *s*, *p* e *d* separadamente.

**Orbitais *s*.** Uma das questões mais importantes levantadas ao estudar as propriedades dos orbitais atômicos é: quais são as formas dos orbitais? Em sentido estrito, um orbital não tem uma forma bem definida porque a função de onda que o caracteriza se estende do núcleo até o infinito. Nesse sentido, é difícil dizer a que um orbital se assemelha. Por outro lado, é certamente conveniente pensar nos orbitais tendo formas específicas, particularmente na discussão da formação de ligações químicas, como veremos nos Capítulos 9 e 10.

**O fato de a função de onda para um orbital não ter um limite exterior à medida que nos afastamos do núcleo levanta questões filosóficas interessantes com relação aos tamanhos dos átomos. Os químicos concordaram com uma definição operacional de tamanho atômico, como veremos em capítulos posteriores.**

Apesar de um elétron poder ser encontrado em qualquer ponto do espaço, sabemos que eles quase sempre estão perto do núcleo. A Figura 7.18(a) mostra a

[11] Otto Stern (1888-1969). Físico alemão. Contribuiu para o estudo das propriedades magnéticas dos átomos e para a teoria cinética dos gases. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1943.

[12] Walther Gerlach (1889-1979). Físico alemão. A sua área de investigação centrou-se na teoria quântica.

Uma subcamada $s$ tem um orbital, uma subcamada $p$ tem três orbitais e uma subcamada $d$ tem cinco orbitais.

**Tabela 7.2** Relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos

| $n$ | $\ell$ | $m_\ell$ | Número de orbitais | Designações dos orbitais atômicos |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 1 | $1s$ |
| 2 | 0 | 0 | 1 | $2s$ |
| | 1 | $-1, 0, 1$ | 3 | $2p_x, 2p_y, 2p_z$ |
| 3 | 0 | 0 | 1 | $3s$ |
| | 1 | $-1, 0, 1$ | 3 | $3p_x, 3p_y, 3p_z$ |
| | 2 | $-2, -1, 0, 1, 2$ | 5 | $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ |
| | | | | $3d_{x2-y2}, 3d_{z2}$ |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |

distribuição da densidade eletrônica em um orbital $1s$ do hidrogênio em função da distância do núcleo. Como se pode ver, a densidade eletrônica diminui rapidamente à medida que a distância aumenta. Podemos dizer que há cerca de 90% de probabilidade de encontrar o elétron dentro de uma esfera de raio 100 pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12}$ m) cercando o núcleo. Assim, podemos representar o orbital $1s$ traçando um ***diagrama de superfície limite*** que *engloba cerca de 90% da densidade eletrônica total em um orbital*, conforme a Figura 7.18(b). Um orbital $1s$ representado desta maneira é uma esfera.

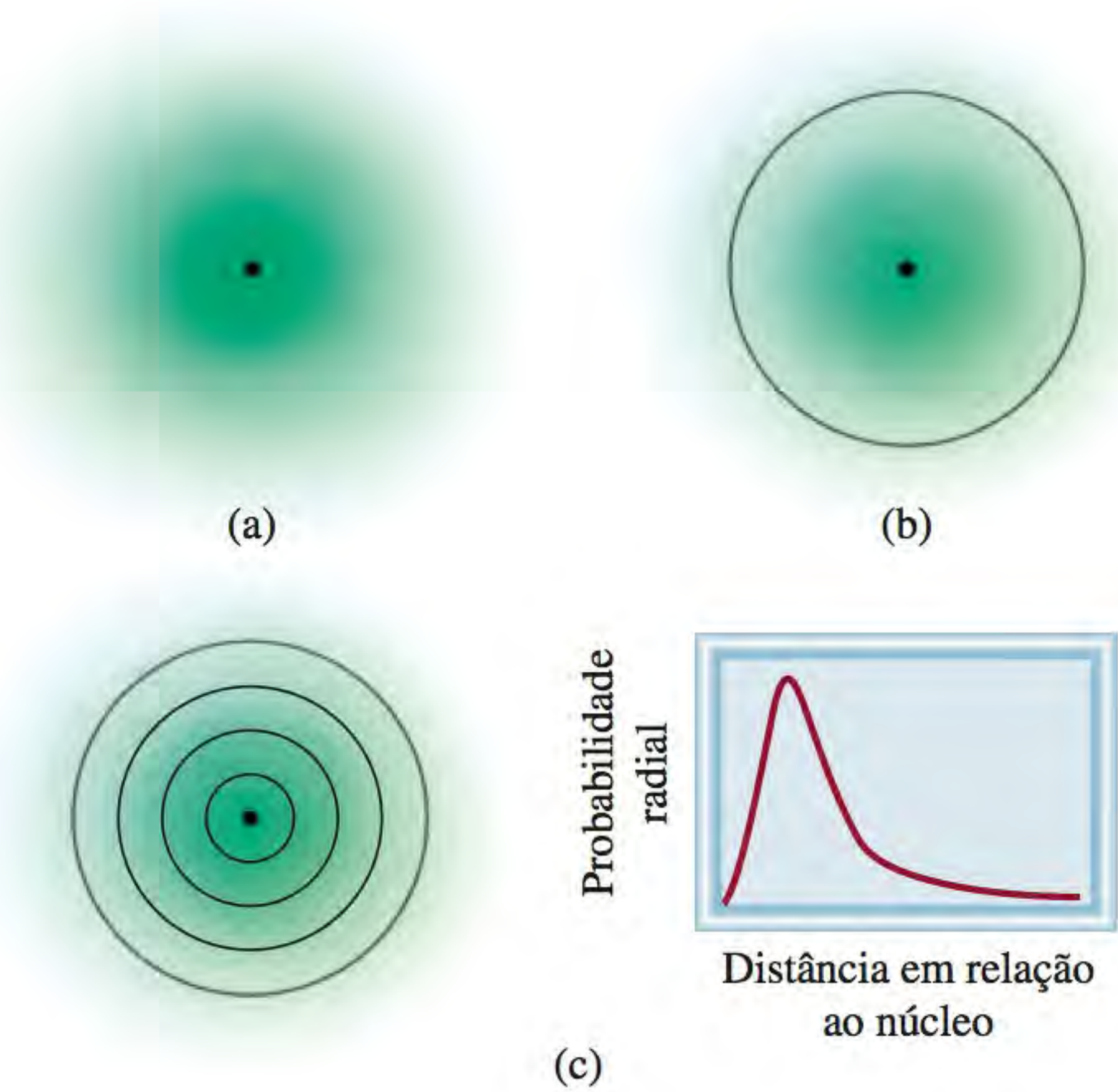
A Figura 7.19 mostra os diagramas de superfície limite para os orbitais $1s$, $2s$ e $3s$ do hidrogênio. Todos os orbitais $s$ são esféricos, mas diferem no tamanho que aumenta à medida que o número quântico principal também aumenta. Apesar de nesta representação se perderem os detalhes da variação da densidade eletrônica dentro de cada superfície limite, não há grandes desvantagens. Para nós, as características mais importantes dos orbitais atômicos são as suas formas e dimensões *relativas*, que são adequadamente representadas pelos diagramas de superfície limite.

**Orbitais *p*.** Não devemos esquecer que os orbitais $p$ começam com o número quântico principal $n = 2$. Se $n = 1$, então o número quântico de momento angular $\ell$ pode apenas assumir o valor zero; por conseguinte, há apenas um orbital

(a) (b) (c)

Probabilidade radial

Distância em relação ao núcleo

**Figura 7.18** (a) Distribuição da densidade eletrônica no orbital $1s$ do hidrogênio. A densidade eletrônica diminui rapidamente à medida que a distância em relação ao núcleo aumenta. (b) Diagrama de superfície limite do orbital $1s$ do hidrogênio. (c) Um modo mais realista de visualizar a distribuição de densidade eletrônica é dividir o orbital $1s$ em camadas estreitas concêntricas. A representação da probabilidade de encontrar o elétron em cada camada, denominada probabilidade radial, em função da distância em relação ao núcleo mostra um máximo situado a 52,9 pm. É interessante notar que esse valor de distância é igual ao raio da órbita mais interna no modelo de Bohr.

1*s*. Como vimos anteriormente, quando $\ell = 1$, o número quântico magnético $m_\ell$ pode ter os valores $-1$, 0 e 1. Começando com $n = 2$ e $\ell = 1$, temos então três orbitais 2*p*: $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (Figura 7.20). As letras subscritas indicam os eixos ao longo dos quais os orbitais estão orientados. Estes três orbitais *p* são idênticos no tamanho, na forma e na energia; diferem uns dos outros apenas na orientação. Note, contudo, que não há uma relação simples entre os valores de $m_\ell$ e as direções *x*, *y* e *z*. Neste contexto, basta apenas recordar que, como há três valores possíveis para $m_\ell$, há três orbitais *p* com orientações diferentes.

Os orbitais que têm o mesmo nível de energia denominam-se orbitais degenerados.

Os diagramas de superfície limite dos orbitais *p* na Figura 7.20 mostram que cada orbital *p* pode ser visto como dois lóbulos em lados opostos do núcleo. Tal como os orbitais *s*, os orbitais *p* aumentam de tamanho no sentido dos orbitais 2*p* para 3*p*, 4*p* e assim sucessivamente.

**Orbitais *d* e outros orbitais de maior energia.** Quando $\ell = 2$, há cinco valores de $m_\ell$ que correspondem a cinco orbitais *d*. O valor mais baixo de *n* para um orbital *d* é 3. Visto que $\ell$ nunca pode ser maior do que $n - 1$, quando $n = 3$ e $\ell = 2$, temos cinco orbitais 3*d* ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$), apresentados na Figura 7.21. Como no caso dos orbitais *p*, as diferentes orientações dos orbitais *d* correspondem a diferentes valores de $m_\ell$, mas novamente não há uma correspondência direta entre uma dada orientação e um valor particular de $m_\ell$. Todos os orbitais 3*d* em um átomo têm a mesma energia. Os orbitais *d* nos quais *n* é superior a 3 (4*d*, 5*d*, ...) têm formas semelhantes.

Os orbitais que têm energias mais elevadas do que os orbitais *d* são designados por *f*, *g*, ... e assim sucessivamente. Os orbitais *f* são importantes quando se considera o comportamento de elementos com números atômicos maiores do que 57, mas as suas formas são difíceis de representar. Em química geral não consideramos orbitais com valores de $\ell$ maiores do que 3 (os orbitais *g* e seguintes).

Os Exemplos 7.7 e 7.8 ilustram a caracterização dos orbitais com números quânticos e o cálculo do número de orbitais associados a um dado número quântico principal.

1*s* 2*s* 3*s*

**Figura 7.19** Diagramas de superfície limite dos orbitais 1*s*, 2*s* e 3*s* do hidrogênio. Cada esfera contém cerca de 90% da densidade eletrônica total. Todos os orbitais *s* são esféricos. O tamanho de um orbital é aproximadamente proporcional a $n^2$, em que *n* é o número quântico principal.

## Exemplo 7.7

Indique os valores de *n*, $\ell$ e $m_\ell$ para os orbitais na subcamada 4*d*.

***Estratégia*** Quais são as relações entre *n*, $\ell$ e $m_\ell$? O que representam "4" e "*d*" em 4*d*?

***Resolução*** Como vimos anteriormente, o número dado na designação da subcamada é o número quântico principal, portanto, neste caso, $n = 4$. A letra indica o tipo do orbital. Visto que se trata de orbitais *d*, então $\ell = 2$. Os valores de $m_\ell$ podem variar de $-\ell$ a $\ell$. Assim, $m_\ell$ pode ser $-2, -1, 0, 1$ ou 2.

***Verificação*** Os valores de *n* e $\ell$ são fixos para 4*d*, mas $m_\ell$ pode ter um dos cinco valores, que correspondem a cinco orbitais *d*.

***Exercício*** Indique os valores dos números quânticos associados aos orbitais na subcamada 3*p*.

z x y $2p_x$ z x y $2p_y$ z x y $2p_z$

**Figura 7.20** Os diagramas de superfície limite dos três orbitais 2*p*. Estes orbitais têm a mesma forma e energia, mas as suas orientações são diferentes. Os orbitais *p* de números quânticos principais superiores têm formas semelhantes.

$3d_{x^2-y^2}$ $3d_{z^2}$ $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$

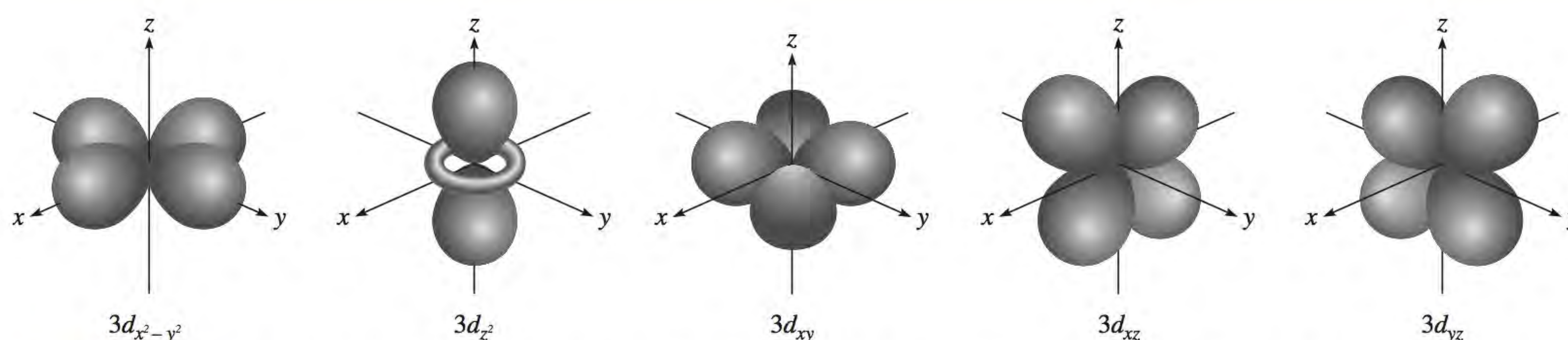



**Figura 7.21** Diagramas de superfície limite dos cinco orbitais 3*d*. Apesar de o orbital $3d_{z^2}$ ter uma forma diferente, é equivalente aos outros quatro orbitais em todos os outros aspectos. Os orbitais *d* com números quânticos superiores têm formas semelhantes.

## Exemplo 7.8

Qual é o número total de orbitais associados ao número quântico principal $n = 3$?

***Estratégia*** Para calcular o número total de orbitais para um dado valor de *n*, precisamos escrever em primeiro lugar os valores possíveis de $\ell$. Então, determinamos quantos valores de $m_\ell$ estão associados a cada valor de $\ell$. O número total de orbitais é igual à soma de todos os valores de $m_\ell$.

***Resolução*** Para $n = 3$, os valores possíveis de $\ell$ são 0, 1 e 2. Assim, há um orbital 3*s* ($n = 3$, $\ell = 0$ e $m_\ell = 0$), três orbitais 3*p* ($n = 3$, $\ell = 1$ e $m_\ell = -1, 0, 1$) e cinco orbitais 3*d* ($n = 3$, $\ell = 2$ e $m_\ell = -2, 1, 0, 1, 2$). O número total é $1 + 3 + 5 = 9$.

***Verificação*** O número total de orbitais para um dado valor de *n* é $n^2$. Assim, temos $3^2 = 9$. É possível provar a validade desta relação?

Problema semelhante: 7.62.

***Exercício*** Qual é o número total de orbitais associados ao número quântico principal $n = 4$?

### Revisão de conceitos

Por que não é possível ter um orbital 2*d* mas é possível um orbital 3*d*?

## Energias dos orbitais

Agora que já temos alguns conhecimentos das formas e dos tamanhos dos orbitais atômicos, podemos nos debruçar sobre as suas energias relativas e de que forma os níveis de energia afetam a distribuição dos elétrons nos átomos.

De acordo com a Equação (7.5), a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio é determinada apenas pelo seu número quântico principal. Assim, as energias dos orbitais do hidrogênio aumentam do seguinte modo (Figura 7.22):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \cdots$$

Apesar de as distribuições da densidade eletrônica serem diferentes nos orbitais 2*s* e 2*p*, o elétron do hidrogênio tem a mesma energia quer se encontre no orbital 2*s* ou 2*p*. O orbital 1*s* do átomo de hidrogênio corresponde à condição mais estável, ou seja, o estado fundamental. Um elétron que reside neste orbital está ligado mais fortemente ao núcleo, já que, em média, se encontra mais perto do núcleo. Um elétron do átomo de hidrogênio nos orbitais 2*s* ou 2*p* ou acima está em um estado excitado.

O panorama energético é mais complexo para átomos polieletrônicos. A energia de um elétron nesses átomos depende do seu número quântico de mo-

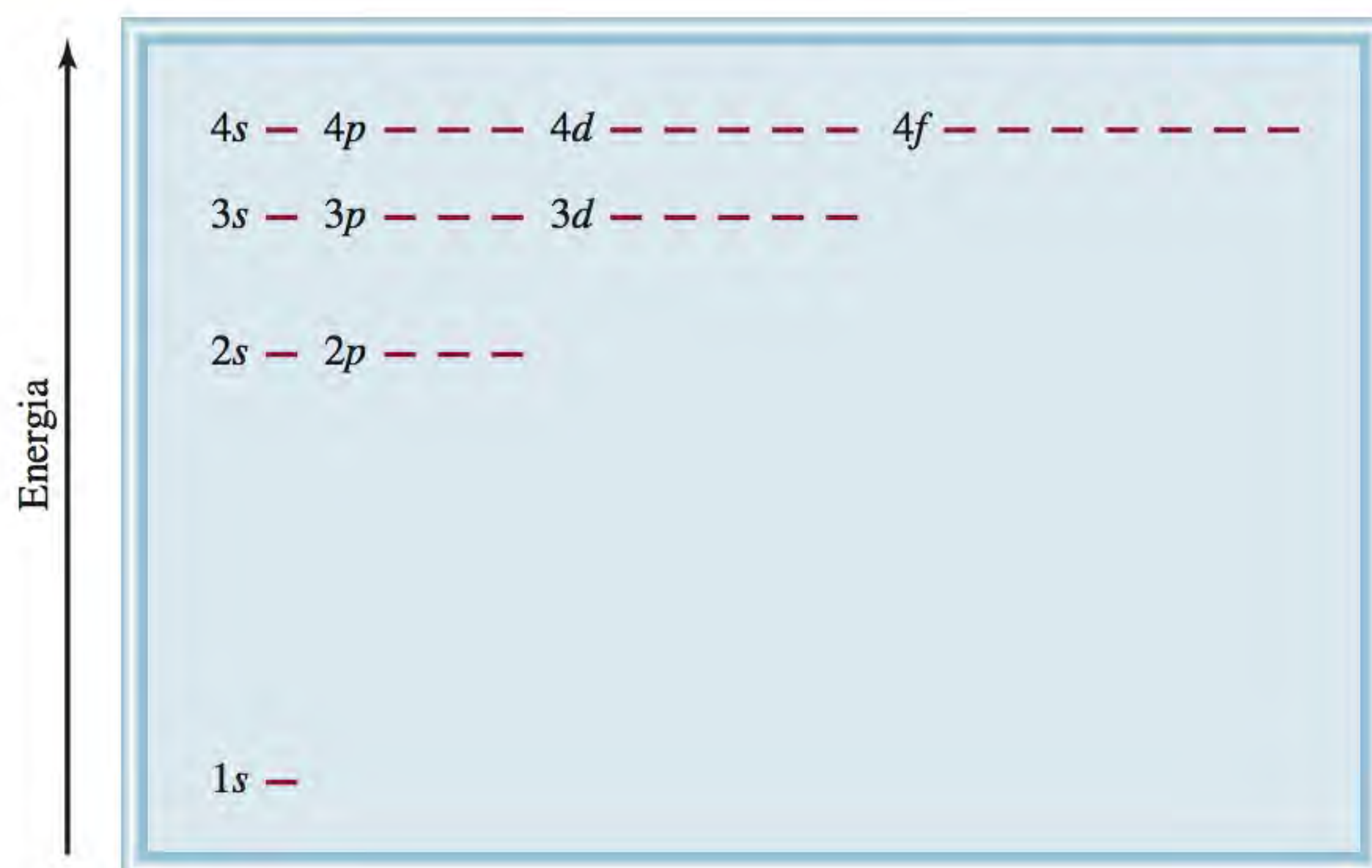



**Figura 7.22** Níveis energéticos dos orbitais em um átomo de hidrogênio. Cada pequena linha horizontal representa um orbital. Os orbitais com o mesmo número quântico principal ($n$) têm a mesma energia.

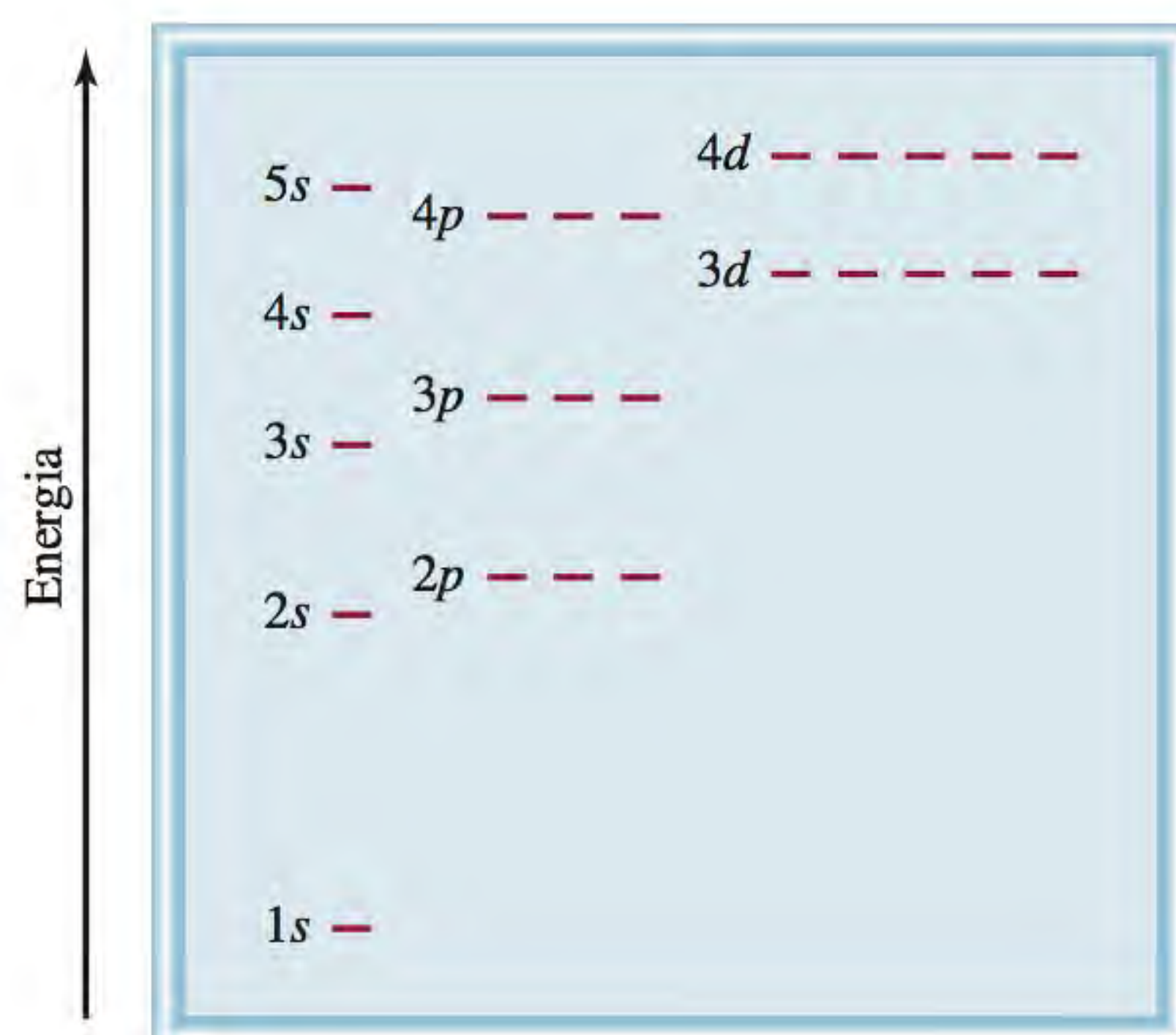



**Figura 7.23** Níveis energéticos dos orbitais em um átomo polieletrônico. Note que o nível de energia depende tanto dos valores de $n$ quanto dos valores de $\ell$.

**Figura 7.24** Ordem pela qual as subcamadas atômicas são preenchidas em um átomo polieletrônico. Começar pelo orbital 1*s* e progredir seguindo a direção das setas: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \cdots$

mento angular, bem como do seu número quântico principal (Figura 7.23). Para átomos polieletrônicos, o nível de energia 3*d* é muito próximo do nível de energia 4*s*. No entanto, a energia total de um átomo depende não só do somatório das energias dos orbitais, mas também da energia de repulsão entre os elétrons que se encontram nesses orbitais (cada orbital pode conter até dois elétrons, como veremos na Seção 7.8). Como resultado, a energia total de um átomo é inferior quando a subcamada 4s é preenchida antes da subcamada 3*d*. A Figura 7.24 descreve a ordem pela qual os orbitais são preenchidos em um átomo polieletrônico. Consideraremos exemplos específicos na Seção 7.8.

## 7.8 Configuração eletrônica

Os quatro números quânticos $n$, $\ell$, $m_\ell$ e $m_s$ permitem caracterizar completamente um elétron em qualquer átomo. Podemos olhar o conjunto dos quatro números quânticos como o "endereço" do elétron em um átomo, assim como o nome de uma rua, a cidade, o estado e o código postal especificam o endereço de um indivíduo. Por exemplo, os quatro números quânticos para um orbital eletrônico 2*s* são $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ e $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Não é conveniente escrever todos os números quânticos individuais, assim, usamos a notação simplificada ($n$, $\ell$, $m_\ell$, $m_s$). Para o exemplo anterior, os números quânticos são $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ ou (2, 0, 0,

$-\frac{1}{2}$). O valor de $m_s$ não afeta a energia, o tamanho, a forma ou a orientação de um orbital, mas determina o arranjo dos elétrons em um orbital.

O Exemplo 7.9 mostra como se atribuem os números quânticos a um elétron em um orbital.

## Exemplo 7.9

Escreva os quatro números quânticos para um elétron em um orbital 3*p*.

***Estratégia*** O que representam "3" e "*p*" em 3*p*? Quantos orbitais (valores de $m_\ell$) há em uma subcamada 3*p*? Quais são os valores possíveis do número quântico de spin eletrônico?

***Resolução*** Para começar, sabemos que o número quântico principal *n* é 3 e que o número quântico de momento angular $\ell$ deve ser 1 (porque estamos na presença de um orbital *p*).

Para $\ell = 1$, há três valores de $m_\ell$ dados por −1, 0 e 1. Visto que o número quântico de spin eletrônico $m_s$ pode ser $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, concluímos que há seis maneiras possíveis para designar o elétron usando a notação ($n$, $\ell$, $m_\ell$, $m_s$):

$$(3, 1, -1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, -1, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 0, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 0, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 1, -\tfrac{1}{2})$$

***Verificação*** Nestas seis representações vemos que os valores de *n* e $\ell$ são constantes, mas os valores de $m_\ell$ e $m_s$ podem variar.

Problema semelhante: 7.58.

***Exercício*** Escreva os quatro números quânticos para um elétron em um orbital 4*d*.

Animação
Configurações eletrônicas

1 | 2 | 13 14 15 16 17 | 18
H | He
Li Be | B C N O F Ne

O átomo de hidrogênio é um sistema particularmente simples porque contém apenas um elétron. O elétron pode residir em um orbital 1*s* (o estado fundamental) ou encontrar-se em algum orbital de energia mais elevada (um estado excitado). Para compreender o comportamento eletrônico de átomos polieletrônicos, temos de conhecer a ***configuração eletrônica*** do átomo, isto é, *como os elétrons estão distribuídos nos vários orbitais atômicos.* Usaremos os primeiros 10 elementos (do hidrogênio ao neônio) para ilustrar as regras para escrever as configurações eletrônicas para os átomos no *estado fundamental*. (A Seção 7.9 descreverá como essas regras podem ser aplicadas aos demais elementos da Tabela Periódica.) Recorde-se de que o número de elétrons em um átomo é igual ao seu número atômico *Z*.

A Figura 7.22 indica que o elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio deve estar no orbital 1*s*, de modo que a sua configuração eletrônica é $1s^1$:

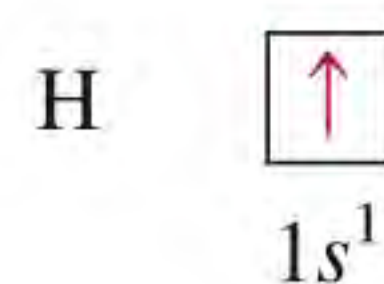
$1s^1$

representa o número de elétrons no orbital ou subcamada

representa o número quântico principal *n*

representa o número quântico de momento angular $\ell$

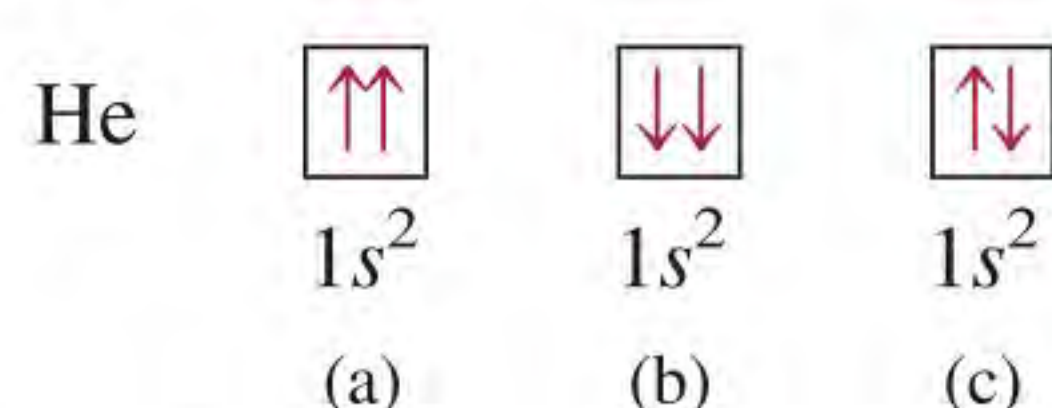
A configuração eletrônica também pode ser representada por um *diagrama de orbitais* (representação usando caixas) que mostra o spin do elétron (ver Figura 7.16):

H [↑]
$1s^1$

A seta para cima representa um dos possíveis movimentos de spin do elétron. (Alternativamente, podíamos ter representado o elétron com a seta para baixo.) A caixa representa um orbital atômico.

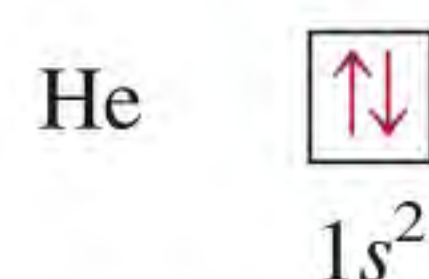
Recorde-se de que a direção do spin eletrônico não tem efeito na energia do elétron.

## Princípio de exclusão de Pauli

Para determinar as configurações eletrônicas de átomos polieletrônicos, usamos o ***princípio de exclusão de Pauli***.[13] Este princípio estabelece que *nenhum par de elétrons em um átomo pode ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos iguais*. Se dois elétrons em um átomo têm os mesmos valores de $n$, $\ell$ e $m_\ell$ (isto é, estes dois elétrons estão no *mesmo* orbital atômico), então têm de ter valores diferentes de $m_s$. Em outras palavras, apenas dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital e estes elétrons têm de ter spins opostos. Consideremos o átomo de hélio, que tem dois elétrons. As três maneiras possíveis de colocar dois elétrons no orbital 1$s$ são as seguintes:

| He | ↑↑ | ↓↓ | ↑↓ |
|---|---|---|---|
| | $1s^2$ | $1s^2$ | $1s^2$ |
| | (a) | (b) | (c) |

Os diagramas (a) e (b) não estão de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Em (a), ambos os elétrons têm o mesmo spin (seta para cima) e teriam os mesmos números quânticos $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$; em (b), ambos os elétrons têm o mesmo spin (seta para baixo) e teriam os números quânticos $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Apenas a configuração (c) é fisicamente aceitável, visto que um dos elétrons tem os números quânticos $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ e o outro tem $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Assim, o átomo de hélio tem a seguinte configuração:

He ↑↓
$1s^2$

Os elétrons que têm spins opostos são ditos emparelhados. No átomo de hélio, $m_s = +\frac{1}{2}$ para um elétron e $m_s = -\frac{1}{2}$ para o outro.

Note que $1s^2$ lê-se "um $s$ dois" e não "um $s$ ao quadrado".

## Diamagnetismo e paramagnetismo

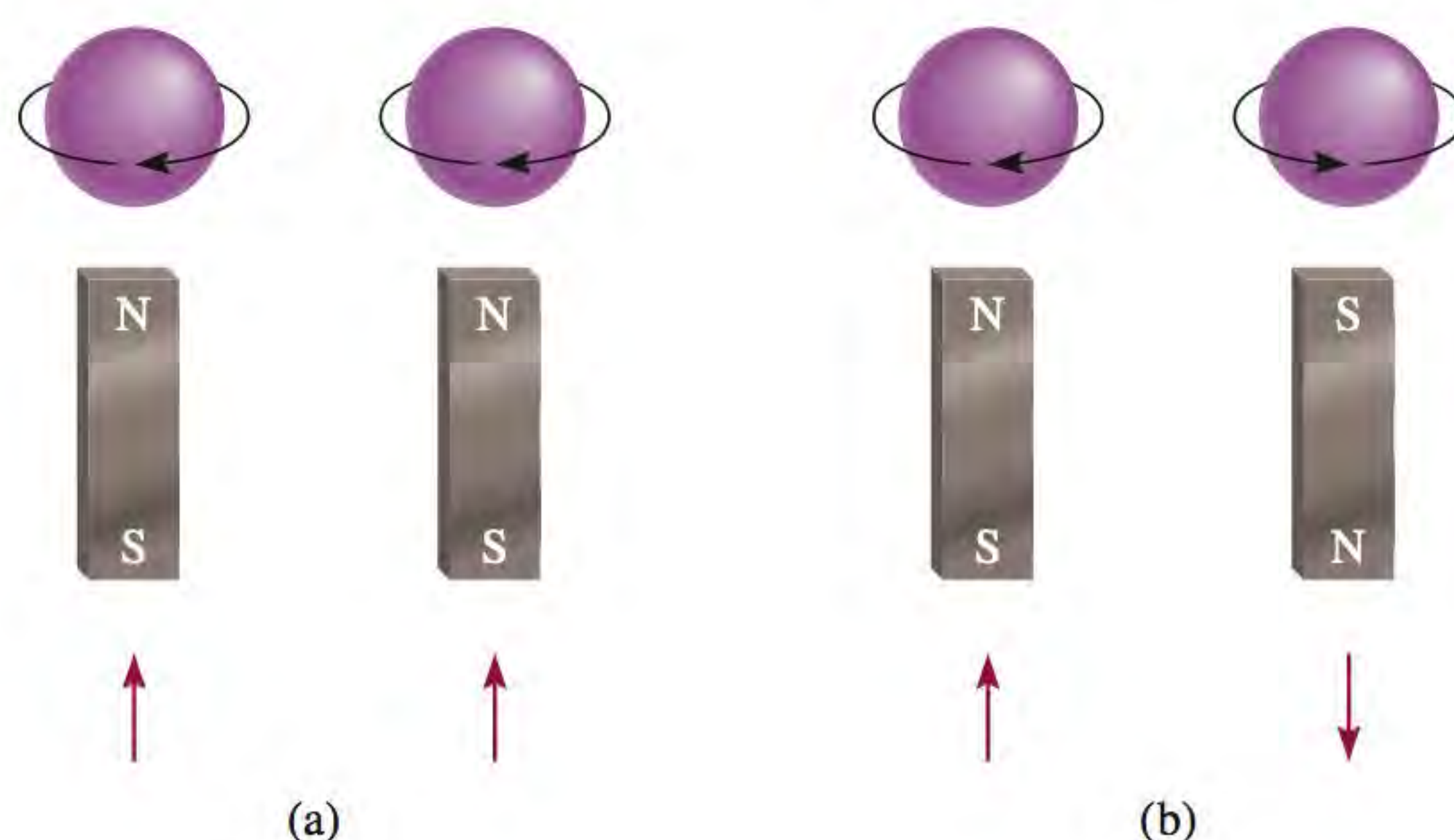
O princípio de exclusão de Pauli é um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e pode ser comprovado a partir de uma simples observação. Se os dois elétrons no orbital 1$s$ do átomo de hélio tivessem spins iguais ou paralelos (↑↑ ou ↓↓), os seus campos magnéticos efetivos se reforçariam entre si [Figura 7.25(a)].



**Figura 7.25** Os spins (a) paralelos e (b) antiparalelos de dois elétrons. Em (a) os dois campos magnéticos reforçam-se mutuamente. Em (b) os dois campos magnéticos anulam-se.

[13] Wolfang Pauli (1900-1958). Físico austríaco. Um dos fundadores da mecânica quântica, recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1945.

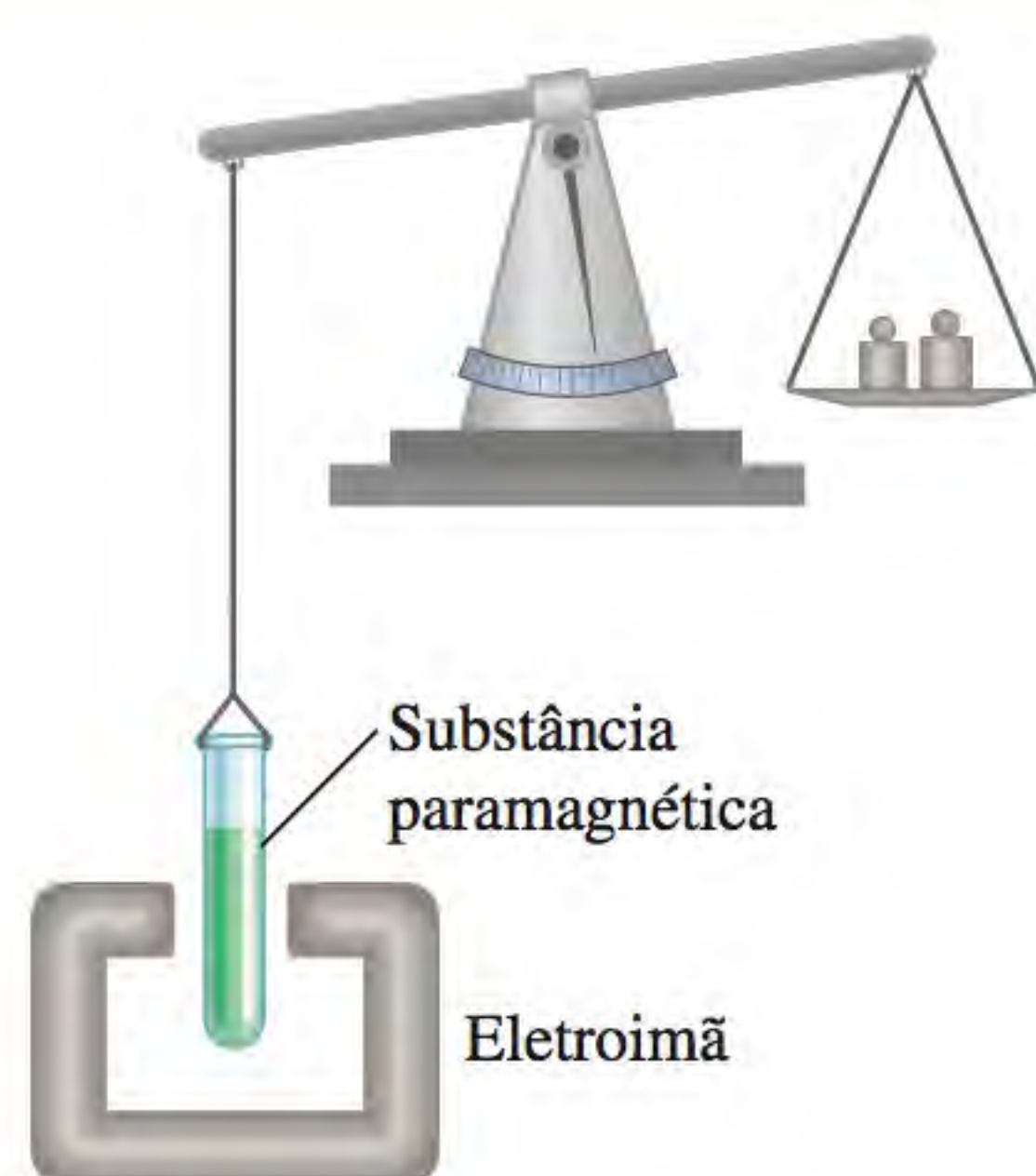
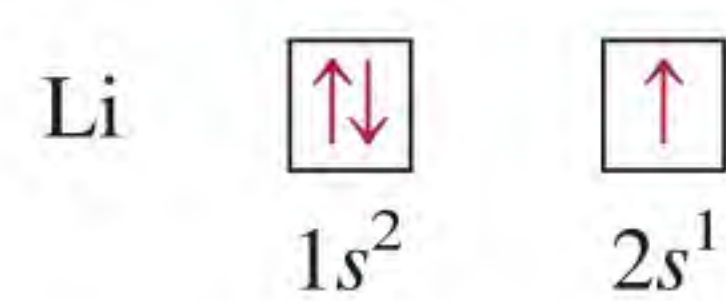



Figura 7.26 Primeiro a substância paramagnética foi pesada em uma balança, na ausência de um campo magnético. Quando o eletroímã é ativado, o ponto de equilíbrio é deslocado porque o tubo com a amostra é puxado para o campo magnético. Conhecendo a concentração e a massa adicional necessária para restabelecer o equilíbrio, é possível calcular o número de elétrons desemparelhados na amostra.

Tal arranjo tornaria o hélio gasoso paramagnético. As substâncias ***paramagnéticas*** são aquelas que *contêm spins desemparelhados e são atraídas por um ímã*. Por outro lado, se os spins eletrônicos estão emparelhados, ou antiparalelos entre si (↑↓ ou ↓↑), os efeitos magnéticos anulam-se [Figura 7.25(b)]. As substâncias ***diamagnéticas*** *não contêm spins desemparelhados e são levemente repelidas por um ímã.*

As medidas das propriedades magnéticas fornecem a evidência mais direta das configurações eletrônicas dos elementos. Os avanços na construção de instrumentos nos últimos 30 anos permitem determinar o número de elétrons desemparelhados em um dado átomo (Figura 7.26). Observa-se, experimentalmente, que o átomo de hélio no estado fundamental não possui um campo magnético efetivo. Assim, os dois elétrons no orbital 1*s* têm de estar emparelhados de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e o hélio gasoso é diamagnético. Uma regra útil é que qualquer átomo com um número *ímpar* de elétrons tem sempre um ou mais elétrons desemparelhados porque é necessário um número par de elétrons para um emparelhamento completo. Por outro lado, átomos contendo um número par de elétrons podem ou não ter spins desemparelhados. Veremos a razão deste comportamento mais adiante.

Em outro exemplo, consideremos o átomo de lítio ($Z = 3$), que tem três elétrons. O terceiro elétron não pode ir para o orbital 1*s* porque teria inevitavelmente os mesmos quatro números quânticos do que um dos dois primeiros elétrons. Por conseguinte, este elétron "entra" no orbital seguinte (energeticamente superior), que é o orbital 2*s* (ver Figura 7.23). A configuração eletrônica do lítio é $1s^2 2s^1$ e o seu diagrama de orbitais é

| Li | ↑↓ | ↑ |
|---|---|---|
| | $1s^2$ | $2s^1$ |

O átomo de lítio contém um elétron desemparelhado e, portanto, é paramagnético.

## Efeito de blindagem em átomos polieletrônicos

Experimentalmente, observa-se que, em um átomo polieletrônico, o orbital 2*s* está em um nível de energia mais baixo do que o orbital 2*p*. Por quê? Comparando as configurações eletrônicas $1s^2 2s^1$ e $1s^2 2p^1$, notamos que, em ambos os casos, o orbital 1*s* está preenchido com dois elétrons. A Figura 7.27 mostra os gráficos da probabilidade radial para os orbitais 1*s*, 2*s* e 2*p*. Visto que os orbitais 2*s* e 2*p* são maiores do que o orbital 1*s*, um elétron em qualquer um daqueles orbitais passará mais tempo longe do núcleo do que um elétron no orbital 1*s*. Assim, podemos pensar em um elétron 2*s* ou 2*p* como estando parcialmente "blindado" da força atrativa do núcleo pelos elétrons 1*s*. A consequência importante do efeito de blindagem é que este *reduz* a atração eletrostática entre os prótons no núcleo e o elétron no orbital 2*s* ou 2*p*.

A forma como a densidade eletrônica varia à medida que nos afastamos do núcleo depende do tipo de orbital. Embora um elétron 2*s* passe a maior parte do tempo (em média) ligeiramente mais afastado do núcleo do que o elétron 2*p*, a densidade eletrônica perto do núcleo é na verdade maior para o elétron 2*s* (ver o pequeno máximo para o elétron 2*s* na Figura 7.27). Por esta razão, o orbital 2*s* diz-se mais "penetrante" do que o orbital 2*p*. Por conseguinte, um elétron 2*s* é menos blindado pelos elétrons 1*s* e mais fortemente atraído pelo núcleo. De fato, para o mesmo número quântico principal *n*, o poder penetrante diminui à medida que aumenta o número quântico de momento angular $\ell$, ou

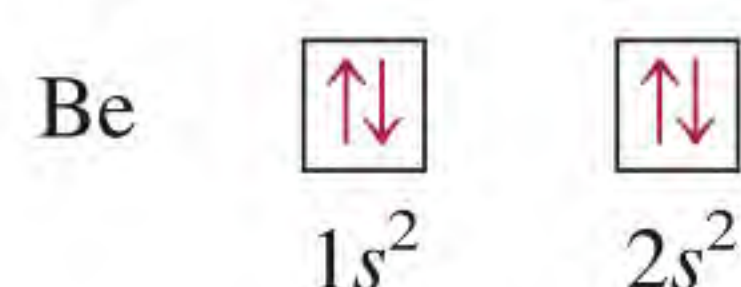
$$s > p > d > f > \cdots$$

Figura 7.27 Probabilidade radial (ver Figura 7.18) para as orbitais 1*s*, 2*s* e 2*p*. Os elétrons 1*s* blindam efectivamente os elétrons 2*s* e 2*p* do efeito do núcleo. A orbital 2*s* é mais penetrante do que a orbital 2*p*.

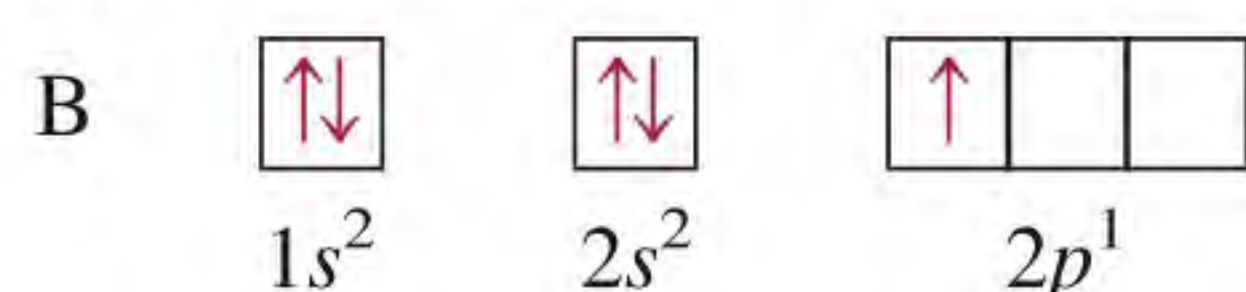
Como a estabilidade de um elétron é determinada pela força com que o núcleo o atrai, então um elétron 2*s* terá menor energia do que um elétron 2*p*. Dito de outra

maneira, menos energia é requerida para remover um elétron $2p$ do que um elétron $2s$ porque um elétron $2p$ não está tão fortemente preso ao núcleo. O átomo de hidrogênio tem apenas um elétron e, portanto, não apresenta o efeito de blindagem.

Continuando a nossa discussão dos átomos dos primeiros 10 elementos, vamos para o próximo, o berílio ($Z = 4$). A configuração eletrônica do estado fundamental do berílio é $1s^22s^2$ ou

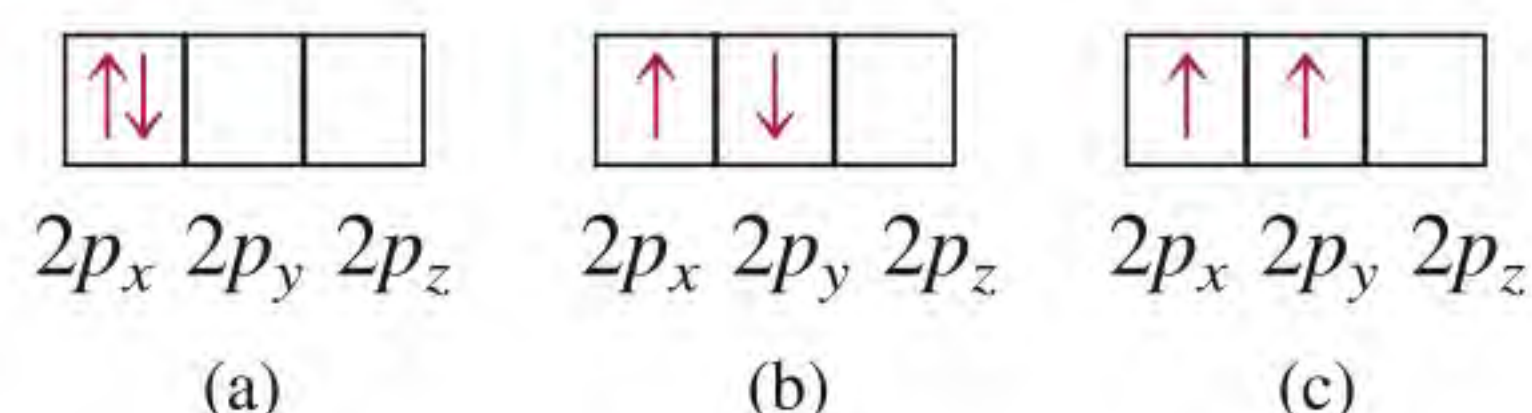
| Be | ↑↓ | ↑↓ |
|---|---|---|
| | $1s^2$ | $2s^2$ |

O berílio é diamagnético, conforme esperado.

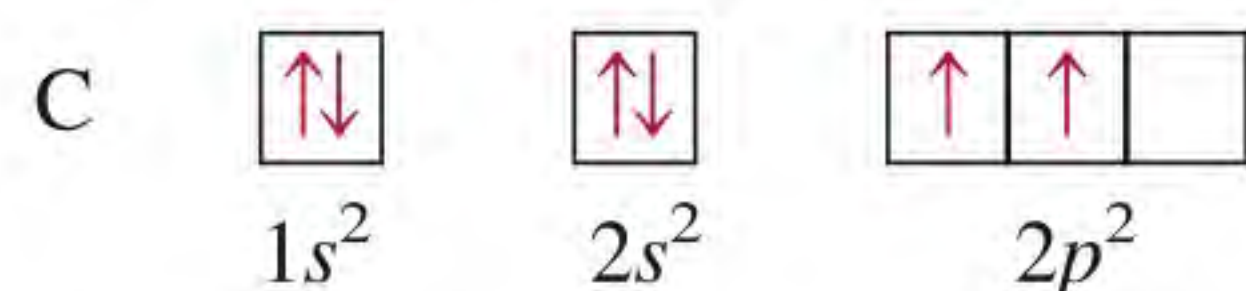
A configuração eletrônica do boro ($Z = 5$) é $1s^22s^22p^1$ ou

| B | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | | |
|---|---|---|---|
| | $1s^2$ | $2s^2$ | $2p^1$ |

Note que o elétron desemparelhado pode estar no orbital $2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$. A escolha é completamente arbitrária porque os três orbitais $p$ são equivalentes em energia. Como o diagrama mostra, o boro é paramagnético.

## Regra de Hund

A configuração eletrônica do carbono ($Z = 6$) é $1s^22s^22p^2$. As representações seguintes mostram as diferentes maneiras de distribuir dois elétrons entre três orbitais $p$:

| ↑↓ | | | ↑ | ↓ | | ↑ | ↑ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ | $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ | $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ |
| | (a) | | | (b) | | | (c) | |

Nenhum dos três arranjos viola o princípio de exclusão de Pauli, de modo que temos de determinar qual deles dará a maior estabilidade. A resposta é dada pela ***regra de Hund***[14], que estabelece que *o arranjo mais estável dos elétrons em subcamadas é aquele que contém o maior número de spins paralelos*. O arranjo apresentado em (c) satisfaz esta condição. Tanto em (a) como em (b) os dois spins anulam-se mutuamente. Assim, o diagrama de orbitais do carbono é

| C | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | |
|---|---|---|---|
| | $1s^2$ | $2s^2$ | $2p^2$ |

Podemos perceber qualitativamente por que (c) é preferível a (a). Em (a), os dois elétrons estão no mesmo orbital $2p_x$, e a sua proximidade resulta em uma maior repulsão mútua do que quando eles ocupam dois orbitais diferentes, por exemplo, $2p_x$ e $2p_y$. A escolha de (c) em vez de (b) é mais sutil, mas pode ser justificada teoricamente. O fato de os átomos de carbono terem dois elétrons desemparelhados está de acordo com a regra de Hund.

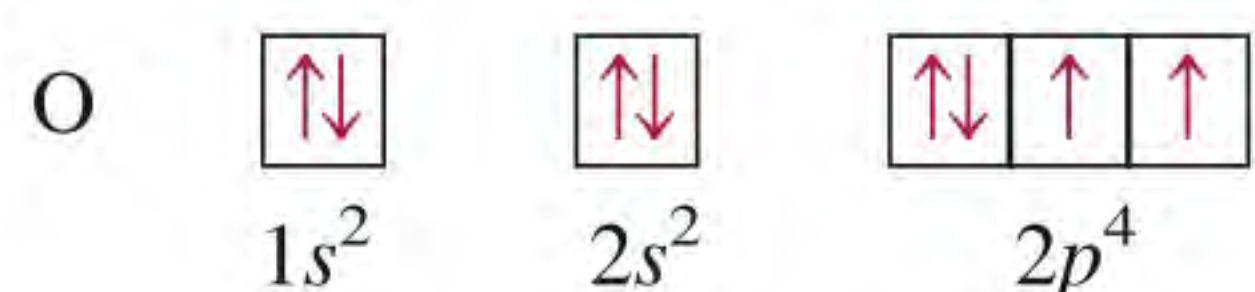
A configuração eletrônica do nitrogênio ($Z = 7$) é $1s^22s^22p^3$:

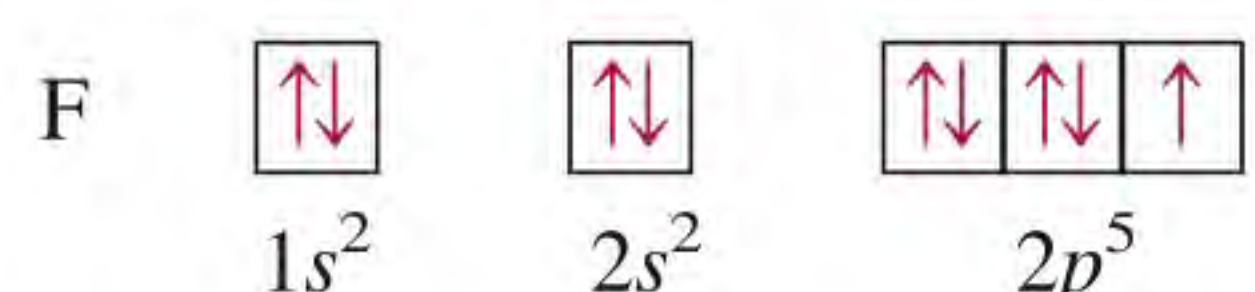
| N | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ |
|---|---|---|---|
| | $1s^2$ | $2s^2$ | $2p^3$ |

Novamente, a regra de Hund impõe que todos os elétrons $2p$ tenham spins paralelos entre si; o átomo de nitrogênio contém três elétrons desemparelhados.

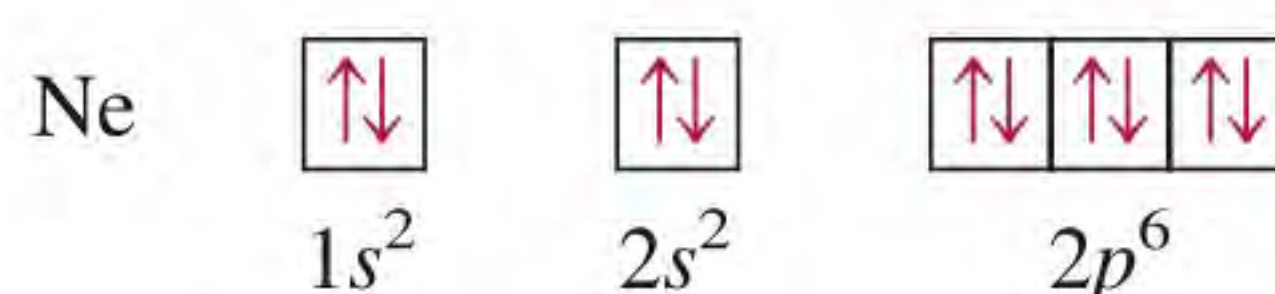
[14] Frederick Hund (1896-1997). Físico alemão. O seu trabalho centrou-se principalmente na mecânica quântica. Ajudou também a desenvolver a teoria dos orbitais moleculares das ligações químicas.

A configuração eletrônica do oxigênio ($Z = 8$) é $1s^22s^22p^4$. Um átomo de oxigênio tem dois elétrons desemparelhados:

O [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

A configuração eletrônica do flúor ($Z = 9$) é $1s^22s^22p^5$. Os nove elétrons estão dispostos da seguinte maneira:

F [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^5$

O átomo de flúor tem um elétron desemparelhado.

No neônio ($Z = 10$), a subcamada $2p$ está completamente preenchida. A configuração eletrônica do neônio é $1s^22s^22p^6$ e *todos* os elétrons estão emparelhados, conforme o diagrama seguinte:

Ne [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$

O neônio gasoso deve ser diamagnético e a observação experimental comprova esta previsão.

## Regras para distribuir os elétrons pelos orbitais atômicos

Com base nos exemplos anteriores, formulamos algumas regras para determinar o número máximo de elétrons que podem ser atribuídos às várias subcamadas e orbitais para um dado valor de *n:*

1. Cada camada ou nível principal de número quântico $n$ contém $n$ subcamadas. Por exemplo, se $n = 2$, então há duas subcamadas (dois valores de $\ell$) com os números quânticos de momento angular 0 e 1.
2. Cada subcamada de número quântico $\ell$ contém $(2\ell + 1)$ orbitais. Por exemplo, se $\ell = 1$, então há três orbitais $p$.
3. Não é possível colocar mais do que dois elétrons em cada orbital. Assim, o número máximo de elétrons é simplesmente o dobro do número de orbitais que são utilizados.
4. Um modo rápido de determinar o número máximo de elétrons que um átomo pode ter em um nível principal $n$ é usar a fórmula $2n^2$.

Os Exemplos 7.10 e 7.11 ilustram o procedimento para calcular o número de elétrons em orbitais e caracterizar os elétrons com os quatro números quânticos.

## Exemplo 7.10

Qual é o número máximo de elétrons que pode estar presente no nível principal com $n = 3$?

***Estratégia*** Temos o número quântico principal ($n$), de modo que podemos determinar todos os valores possíveis do número quântico de momento angular ($\ell$). A regra anterior mostra que o número de orbitais para cada valor de $\ell$ é $(2\ell + 1)$. Assim, conseguimos determinar o número total de orbitais. Quantos elétrons cada orbital pode conter?

***Resolução*** Quando $n = 3$, $\ell = 0, 1$ e 2. O número de orbitais para cada valor de $\ell$ é dado por

| Valor de $\ell$ | Número de orbitais $(2\ell + 1)$ |
|---|---|
| 0 | 1 |
| 1 | 3 |
| 2 | 5 |

O número total de orbitais é nove. Visto que cada orbital pode acomodar dois elétrons, o número máximo de elétrons nos orbitais é $2 \times 9 = 18$.

***Verificação*** Se usarmos a fórmula ($n^2$) no Exemplo 7.8, o número total de orbitais é $3^2$ e o número total de elétrons é $2(3^2)$ ou 18. Em geral, o número de elétrons em um nível principal de energia $n$ é $2n^2$.

Problemas semelhantes: 7.64, 7.65.

***Exercício*** Calcule o número total de elétrons que pode estar presente no nível principal com $n = 4$.

## Exemplo 7.11

Um átomo de oxigénio tem um total de oito elétrons. Escreva os quatro números quânticos para cada um dos oito elétrons no estado fundamental.

***Estratégia*** Começamos com $n = 1$ e continuamos a preencher os orbitais pela ordem indicada na Figura 7.24. Para cada valor de $n$ determinamos os valores possíveis de $\ell$. Para cada valor de $\ell$, atribuímos os valores possíveis de $m_\ell$. Podemos colocar os elétrons nos orbitais de acordo com o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

***Resolução*** Começamos com $n = 1$, então $\ell = 0$, uma subcamada correspondendo ao orbital 1$s$. Este orbital pode acomodar um total de dois elétrons. A seguir, $n = 2$ e $\ell$ pode ser 0 ou 1. A subcamada $\ell = 0$ contém um orbital 2$s$, que pode acomodar dois elétrons. Os quatro elétrons restantes são colocados na subcamada $\ell = 1$, que contém três orbitais 2$p$. O diagrama de orbitais é

O [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]

$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

Os resultados estão resumidos na tabela a seguir:

| Elétron | $n$ | $\ell$ | $m_\ell$ | $m_s$ | Orbital |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 0 | $+\frac{1}{2}$ | 1$s$ |
| 2 | 1 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}$ | |
| 3 | 2 | 0 | 0 | $+\frac{1}{2}$ | 2$s$ |
| 4 | 2 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}$ | |
| 5 | 2 | 1 | $-1$ | $+\frac{1}{2}$ | $2p_x, 2p_y, 2p_z$ |
| 6 | 2 | 1 | 0 | $+\frac{1}{2}$ | |
| 7 | 2 | 1 | 1 | $+\frac{1}{2}$ | |
| 8 | 2 | 1 | 1 | $-\frac{1}{2}$ | |

Claro que a colocação do oitavo elétron no orbital classificado com $m_\ell = 1$ é completamente arbitrária. Seria igualmente correto classificá-lo como $m_\ell = 0$ ou $m_\ell = -1$.

Problema semelhante: 7.91.

***Exercício*** Escreva o conjunto completo dos números quânticos para cada um dos elétrons do boro (B).

Neste ponto, vamos resumir o que a análise dos 10 primeiros elementos revelou sobre as configurações dos elétrons no estado fundamental e as propriedades dos elétrons nos átomos:

1. Dois elétrons no mesmo átomo não podem ter os mesmos quatro números quânticos. Este é o princípio de exclusão de Pauli.
2. Cada orbital pode ser ocupado por um máximo de dois elétrons. Eles devem ter *spins* opostos ou números quânticos de *spin* eletrônicos diferentes.
3. O arranjo mais estável de elétrons em uma subcamada é aquele que tiver o maior número de *spins* paralelos. Esta é a regra de Hund.
4. Átomos em que um ou mais elétrons estão desemparelhados são paramagnéticos. Átomos em que todos os *spins* dos elétrons estão emparelhados são diamagnéticos.
5. Em um átomo de hidrogênio, a energia do elétron depende apenas do seu número quântico $n$ principal. Em um átomo polieletrônico, a energia de um elétron depende tanto de $n$ como do seu número quântico de momento angular $\ell$.
6. Em um átomo polieletrônico, as subcamadas são preenchidas na ordem mostrada na Figura 7.24.
7. Para elétrons com número quântico principal idêntico, o seu poder de penetração, ou de proximidade ao núcleo, diminui na ordem $s > p > d > f$. Isso significa que, por exemplo, será necessária mais energia para separar um elétron 3$s$ de um átomo polieletrônico do que para remover um elétron 3$p$.

### Revisão de conceitos

A configuração eletrônica no estado fundamental de um átomo é $1s^22s^22p^63s^23p^3$. Qual dos quatro números quânticos será o mesmo para os três elétrons 3$p$?

## 7.9 Princípio de preenchimento

A palavra alemã "Aufbau" significa "construção".

Nesta seção estenderemos as regras usadas na escrita das configurações eletrônicas dos 10 primeiros elementos aos demais elementos. Este processo é baseado no princípio de preenchimento (também designado por princípio de construção ou de Aufbau). O ***princípio de preenchimento*** postula que, *à medida que os prótons são adicionados ao núcleo, um por um, para formar os elementos, os elétrons são, de forma semelhante, adicionados aos orbitais atômicos*. Como veremos mais adiante, o conhecimento das configurações eletrônicas ajuda a compreender e a prever as propriedades dos elementos e a explicar por que a Tabela Periódica funciona tão bem.



Os gases nobres.

A Tabela 7.3 mostra as configurações eletrônicas no estado fundamental dos elementos desde H (Z = 1) até Cn (Z = 112). As configurações eletrônicas de todos os elementos, exceto o hidrogênio e o hélio, são representadas por um ***cerne de gás nobre***, que *apresenta entre colchetes o elemento gás nobre* que *precede o elemento considerado*, seguido dos símbolos correspondentes às subcamadas mais elevadas preenchidas das camadas mais externas. Note que as configurações eletrônicas das subcamadas mais elevadas preenchidas nas camadas mais externas do elemento sódio (Z = 11) até o argônio (Z = 18) seguem um modelo semelhante às do lítio (Z = 3) até o neônio (Z = 10).

**Tabela 7.3** As configurações eletrônicas dos elementos no estado fundamental*

| Número atômico | Símbolo | Configuração eletrônica | Número atômico | Símbolo | Configuração eletrônica | Número atômico | Símbolo | Configuração eletrônica |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | $1s^1$ | 39 | Y | [Kr]$5s^24d^1$ | 77 | Ir | [Xe]$6s^24f^{14}5d^7$ |
| 2 | He | $1s^2$ | 40 | Zr | [Kr]$5s^24d^2$ | 78 | Pt | [Xe]$6s^14f^{14}5d^9$ |
| 3 | Li | [He]$2s^1$ | 41 | Nb | [Kr]$5s^14d^4$ | 79 | Au | [Xe]$6s^14f^{14}5d^{10}$ |
| 4 | Be | [He]$2s^2$ | 42 | Mo | [Kr]$5s^14d^5$ | 80 | Hg | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}$ |
| 5 | B | [He]$2s^22p^1$ | 43 | Tc | [Kr]$5s^24d^5$ | 81 | Tl | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$ |
| 6 | C | [He]$2s^22p^2$ | 44 | Ru | [Kr]$5s^14d^7$ | 82 | Pb | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$ |
| 7 | N | [He]$2s^22p^3$ | 45 | Rh | [Kr]$5s^14d^8$ | 83 | Bi | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$ |
| 8 | O | [He]$2s^22p^4$ | 46 | Pd | [Kr]$4d^{10}$ | 84 | Po | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$ |
| 9 | F | [He]$2s^22p^5$ | 47 | Ag | [Kr]$5s^14d^{10}$ | 85 | At | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$ |
| 10 | Ne | [He]$2s^22p^6$ | 48 | Cd | [Kr]$5s^24d^{10}$ | 86 | Rn | [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$ |
| 11 | Na | [Ne]$3s^1$ | 49 | In | [Kr]$5s^24d^{10}5p^1$ | 87 | Fr | [Rn]$7s^1$ |
| 12 | Mg | [Ne]$3s^2$ | 50 | Sn | [Kr]$5s^24d^{10}5p^2$ | 88 | Ra | [Rn]$7s^2$ |
| 13 | Al | [Ne]$3s^23p^1$ | 51 | Sb | [Kr]$5s^24d^{10}5p^3$ | 89 | Ac | [Rn]$7s^26d^1$ |
| 14 | Si | [Ne]$3s^23p^2$ | 52 | Te | [Kr]$5s^24d^{10}5p^4$ | 90 | Th | [Rn]$7s^26d^2$ |
| 15 | P | [Ne]$3s^23p^3$ | 53 | I | [Kr]$5s^24d^{10}5p^5$ | 91 | Pa | [Rn]$7s^25f^26d^1$ |
| 16 | S | [Ne]$3s^23p^4$ | 54 | Xe | [Kr]$5s^24d^{10}5p^6$ | 92 | U | [Rn]$7s^25f^36d^1$ |
| 17 | Cl | [Ne]$3s^23p^5$ | 55 | Cs | [Xe]$6s^1$ | 93 | Np | [Rn]$7s^25f^46d^1$ |
| 18 | Ar | [Ne]$3s^23p^6$ | 56 | Ba | [Xe]$6s^2$ | 94 | Pu | [Rn]$7s^25f^6$ |
| 19 | K | [Ar]$4s^1$ | 57 | La | [Xe]$6s^25d^1$ | 95 | Am | [Rn]$7s^25f^7$ |
| 20 | Ca | [Ar]$4s^2$ | 58 | Ce | [Xe]$6s^24f^15d^1$ | 96 | Cm | [Rn]$7s^25f^76d^1$ |
| 21 | Sc | [Ar]$4s^23d^1$ | 59 | Pr | [Xe]$6s^24f^3$ | 97 | Bk | [Rn]$7s^25f^9$ |
| 22 | Ti | [Ar]$4s^23d^2$ | 60 | Nd | [Xe]$6s^24f^4$ | 98 | Cf | [Rn]$7s^25f^{10}$ |
| 23 | V | [Ar]$4s^23d^3$ | 61 | Pm | [Xe]$6s^24f^5$ | 99 | Es | [Rn]$7s^25f^{11}$ |
| 24 | Cr | [Ar]$4s^13d^5$ | 62 | Sm | [Xe]$6s^24f^6$ | 100 | Fm | [Rn]$7s^25f^{12}$ |
| 25 | Mn | [Ar]$4s^23d^5$ | 63 | Eu | [Xe]$6s^24f^7$ | 101 | Md | [Rn]$7s^25f^{13}$ |
| 26 | Fe | [Ar]$4s^23d^6$ | 64 | Gd | [Xe]$6s^24f^75d^1$ | 102 | No | [Rn]$7s^25f^{14}$ |
| 27 | Co | [Ar]$4s^23d^7$ | 65 | Tb | [Xe]$6s^24f^9$ | 103 | Lr | [Rn]$7s^25f^{14}6d^1$ |
| 28 | Ni | [Ar]$4s^23d^8$ | 66 | Dy | [Xe]$6s^24f^{10}$ | 104 | Rf | [Rn]$7s^25f^{14}6d^2$ |
| 29 | Cu | [Ar]$4s^13d^{10}$ | 67 | Ho | [Xe]$6s^24f^{11}$ | 105 | Db | [Rn]$7s^25f^{14}6d^3$ |
| 30 | Zn | [Ar]$4s^23d^{10}$ | 68 | Er | [Xe]$6s^24f^{12}$ | 106 | Sg | [Rn]$7s^25f^{14}6d^4$ |
| 31 | Ga | [Ar]$4s^23d^{10}4p^1$ | 69 | Tm | [Xe]$6s^24f^{13}$ | 107 | Bh | [Rn]$7s^25f^{14}6d^5$ |
| 32 | Ge | [Ar]$4s^23d^{10}4p^2$ | 70 | Yb | [Xe]$6s^24f^{14}$ | 108 | Hs | [Rn]$7s^25f^{14}6d^6$ |
| 33 | As | [Ar]$4s^23d^{10}4p^3$ | 71 | Lu | [Xe]$6s^24f^{14}5d^1$ | 109 | Mt | [Rn]$7s^25f^{14}6d^7$ |
| 34 | Se | [Ar]$4s^23d^{10}4p^4$ | 72 | Hf | [Xe]$6s^24f^{14}5d^2$ | 110 | Ds | [Rn]$7s^25f^{14}6d^8$ |
| 35 | Br | [Ar]$4s^23d^{10}4p^5$ | 73 | Ta | [Xe]$6s^24f^{14}5d^3$ | 111 | Rg | [Rn]$7s^25f^{14}6d^9$ |
| 36 | Kr | [Ar]$4s^23d^{10}4p^6$ | 74 | W | [Xe]$6s^24f^{14}5d^4$ | 112 | Cn | [Rn]$7s^25f^{14}6d^{10}$ |
| 37 | Rb | [Kr]$5s^1$ | 75 | Re | [Xe]$6s^24f^{14}5d^5$ | | | |
| 38 | Sr | [Kr]$5s^2$ | 76 | Os | [Xe]$6s^24f^{14}5d^6$ | | | |

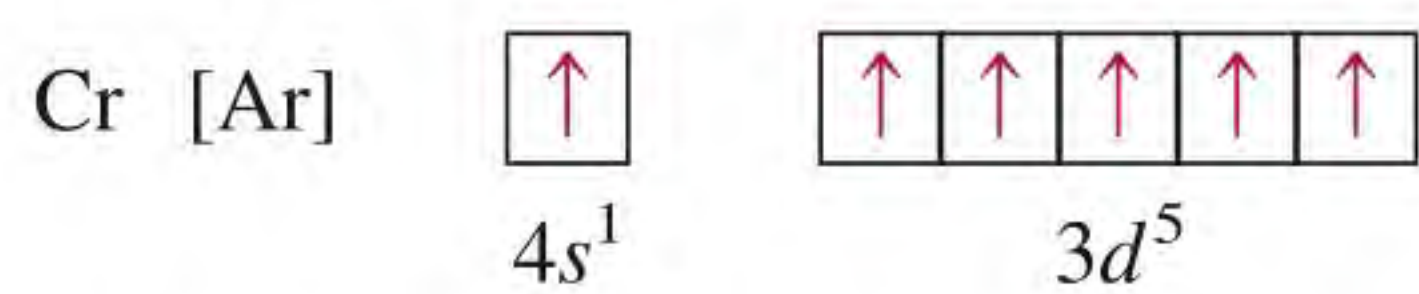
* O símbolo [He] é denominado de cerne de hélio e representa $1s^2$. [Ne] é denominado de cerne de neônio e representa $1s^22s^22p^6$. [Ar] é denominado de cerne de X argônio e representa [Ne]$3s^23p^6$. [Kr] é denominado de cerne de criptônio e representa [Ar]$4s^23d^{10}p^6$. [Xe] é denominado de cerne de xenônio e representa [Kr]$5s^24d^{10}5p^6$. [Rn] é denominado de cerne de radônio e representa [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$.

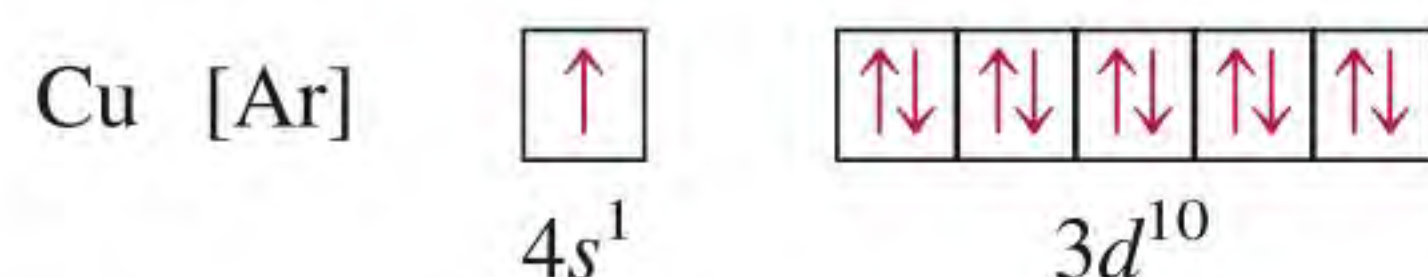
Como mencionado na Seção 7.7, a subcamada $4s$ é preenchida antes da subcamada $3d$ em um átomo polieletrônico (ver Figura 7.24). Assim, a configuração do potássio ($Z = 19$) é $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. Visto que $1s^22s^22p^63s^23p^6$ é a configuração eletrônica do argônio, podemos simplificar a configuração eletrônica do potássio escrevendo [Ar]$4s^1$, onde [Ar] representa o "cerne de argônio". Da mesma forma, podemos escrever a configuração eletrônica do cálcio ($Z = 20$) como

$[Ar]4s^2$. A colocação do elétron mais externo no orbital 4*s* (em vez do orbital 3*d*) do potássio é sustentada por evidências experimentais. A comparação seguinte também sugere que esta é a configuração correta. A química do potássio é muito semelhante à do lítio e à do sódio, os dois primeiros metais alcalinos. O elétron mais externo tanto no lítio como no sódio está em um orbital *s* (não há qualquer ambiguidade na representação das suas configurações eletrônicas); portanto, é de se esperar que o último elétron do potássio ocupe o orbital 4*s* em vez do orbital 3*d*.

Os metais de transição.

Os elementos do escândio ($Z = 21$) ao cobre ($Z = 29$) são metais de transição. Os ***metais de transição*** têm *subcamadas d não completamente preenchidas ou dão facilmente origem a cátions que têm as subcamadas d não completamente preenchidas.* Considere a primeira série dos metais de transição do escândio ao cobre. Nesta série, elétrons adicionais são colocados nos orbitais 3*d*, de acordo com a regra de Hund. Há, no entanto, dois casos que não seguem o padrão regular. A configuração eletrônica do crômio ($Z = 24$) é $[Ar]4s^13d^5$ e não, como seria de se esperar, $[Ar]4s^23d^4$. Da mesma maneira, há uma quebra na regularidade para o cobre, cuja configuração eletrônica é $[Ar]4s^13d^{10}$ em vez de $[Ar]4s^13d^9$. Estas exceções se devem a uma estabilidade ligeiramente maior com subcamadas semipreenchidas ($3d^5$) ou completamente preenchidas ($3d^{10}$). Os elétrons na mesma subcamada (neste caso, os orbitais *d*) têm a mesma energia, mas distribuições espaciais diferentes. Consequentemente, o efeito de blindagem que cada um exerce sobre os outros é relativamente pequeno e os elétrons são mais atraídos pelo núcleo quando têm configuração $3d^5$. De acordo com a regra de Hund, o diagrama de orbitais para o crômio é

$$\text{Cr}\ [\text{Ar}]\quad \underset{4s^1}{\boxed{\uparrow}}\qquad \underset{3d^5}{\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}}$$

Assim, Cr tem um total de seis elétrons desemparelhados. O diagrama de orbitais para o cobre é

$$\text{Cu}\ [\text{Ar}]\quad \underset{4s^1}{\boxed{\uparrow}}\qquad \underset{3d^{10}}{\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}}$$

Maior estabilidade é novamente obtida neste caso com o preenchimento completo dos orbitais 3*d*. Geralmente, as subcamadas semipreenchidas e completamente preenchidas têm estabilidade extra.

Para os elementos do Zn ($Z = 30$) ao Kr ($Z = 36$), as subcamadas 4*s* e 4*p* podem ser diretamente preenchidas. Com o rubídio ($Z = 37$), os elétrons começam a entrar no nível energético $n = 5$.

As configurações eletrônicas na segunda série dos metais de transição [do ítrio ($Z = 39$) à prata ($Z = 47$)] também apresentam algumas irregularidades, mas não nos preocuparemos com esses detalhes.

O sexto período da Tabela Periódica começa com o césio ($Z = 55$) e o bário ($Z = 56$), cujas configurações eletrônicas são, respectivamente, $[Xe]6s^1$ e $[Xe]6s^2$. Em seguida vem o lantânio ($Z = 57$). Da Figura 7.24 seria de se esperar que, após o preenchimento do orbital 6*s*, os elétrons adicionais seriam colocados nos orbitais 4*f*. Na realidade, as energias dos orbitais 5*d* e 4*f* são muito próximas; de fato, para o lantânio, o orbital 4*f* tem uma energia pouco maior do que o orbital 5*d*. Assim, a configuração eletrônica do lantânio é $[Xe]6s^25d^1$ e não $[Xe]6s^24f^1$.

Após o lantânio vêm os 14 elementos denominados **lantanídeos** ou **terras raras** [do cério ($Z = 58$) ao lutécio ($Z = 71$)]. Os metais da série das terras raras *têm as subcamadas 4f não completamente preenchidas ou dão facilmente origem a cátions que têm as subcamadas 4f não completamente preenchidas*. Nesta série, os elétrons são adicionados aos orbitais 4*f*. Depois da subcamada 4*f* estar

**Figura 7.28** Classificação dos grupos de elementos na Tabela Periódica de acordo com o tipo de subcamada sendo preenchida com elétrons.

completamente preenchida, o próximo elétron entra na subcamada $5f$ do lutécio. Note que a configuração eletrônica do gadolínio (Z = 64) é $[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$ em vez de $[Xe]6s^2 4f^8$. Tal como o crômio, o gadolínio adquire uma estabilidade extra tendo uma subcamada semipreenchida ($4f^7$).

A terceira série de metais de transição, incluindo o lantânio e o háfnio (Z = 72) até o ouro (Z = 79), é caracterizada pelo preenchimento da subcamada $5d$. Com Hg (Z = 80), tanto os orbitais $6s$ como os $5d$ estão agora preenchidos. A subcamada $6p$ é preenchida a seguir, o que nos leva ao radônio (Z = 86).

A *última linha de elementos* é a **série dos actinídeos**, que começa com o tório (Z = 90). *A maioria destes elementos não é encontrada na natureza, tendo sido sintetizada.*

Com poucas exceções, você consegue escrever as configurações eletrônicas de qualquer elemento, usando a Figura 7.24 como um guia. Os elementos que requerem um cuidado particular são os metais de transição, os lantanídeos e os actinídeos. Como observado anteriormente, para valores mais elevados do número quântico principal $n$, a ordem do preenchimento das subcamadas pode inverter-se de um elemento para o outro. A Figura 7.28 agrupa os elementos de acordo com o tipo de subcamada na qual os elétrons mais externos são colocados.

## Exemplo 7.12

Escreva as configurações eletrônicas no estado fundamental para (a) enxofre (S) e (b) paládio (Pd), o qual é diamagnético.

***(a) Estratégia*** Quantos elétrons o átomo de S (Z = 16) tem? Começamos com $n = 1$ e continuamos a preencher os orbitais de acordo com a ordem apresentada na Figura 7.24. Para cada valor de $\ell$, atribuímos os valores possíveis de $m_\ell$. Podemos colocar elétrons nos orbitais de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund e então escrever a configuração eletrônica. A tarefa é simplificada se usarmos o cerne de gás nobre que precede S.

***Resolução*** O enxofre tem 16 elétrons. O cerne de gás nobre neste caso é [Ne]. (Ne é o gás nobre no período que precede o enxofre). [Ne] representa $1s^2 2s^2 2p^6$. Isso deixa 6 elétrons para preencher a subcamada $3s$ e, parcialmente, a subcamada $3p$. Assim, a configuração eletrônica do enxofre é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ou $[Ne]3s^2 3p^4$.

***(b) Estratégia*** Usamos o mesmo enfoque que em (a). O que significa dizer que Pd é um elemento diamagnético?

(*Continua*)

QUÍMICA EM AÇÃO

## Pontos quânticos

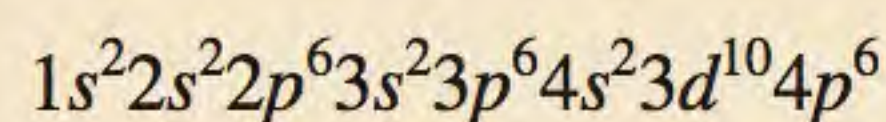
Geralmente consideramos que a cor de uma substância química é uma propriedade intensiva (p. 11), porque a cor não depende da quantidade da substância sendo considerada. Mas como estamos aprendendo neste capítulo, o comportamento "normal" da matéria é muito mais difícil de definir quando adentramos no mundo quântico do muito pequeno.

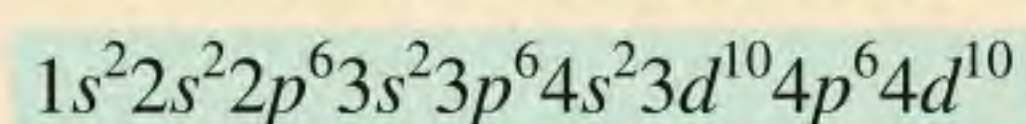
Os pontos quânticos são pequenos pedaços de matéria, em geral na ordem de meros nanômetros de diâmetro, compostos por um metal ou por um semicondutor (ver na Seção 21.3 a descrição de semicondutores). Ao limitar os elétrons a volumes tão reduzidos, as energias permitidas desses elétrons são quantizadas. Portanto, se os pontos quânticos forem excitados para energias mais elevadas, apenas certos comprimentos de onda da luz são emitidos quando os elétrons voltam para os seus estados fundamentais, tal como no caso dos espectros de emissão de átomos. Mas, ao contrário dos átomos, a energia da luz emitida a partir de um ponto quântico pode ser "ajustada" ao variar o tamanho do ponto quântico porque isso

Emissões de soluções dispersas de pontos quânticos de CdSe dispostas da esquerda para a direita, em ordem crescente de diâmetro (2 nm a 7 nm).

(*Continuação*)

***Resolução*** O paládio tem 46 elétrons. O cerne de gás nobre neste caso é [Kr]. (Kr é o gás nobre no período que precede o paládio.) [Kr] representa

$$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$$

Os 10 elétrons restantes são distribuídos entre os orbitais $4d$ e $5s$. As três escolhas são (1) $4d^{10}$ (2) $4d^95s^1$ e (3) $4d^85s^2$. Visto que o paládio é diamagnético, todos os elétrons estão emparelhados e a sua configuração eletrônica tem de ser

$$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^64d^{10}$$

ou simplesmente $[Kr]4d^{10}$. As configurações em (2) e (3) representam elementos paramagnéticos.

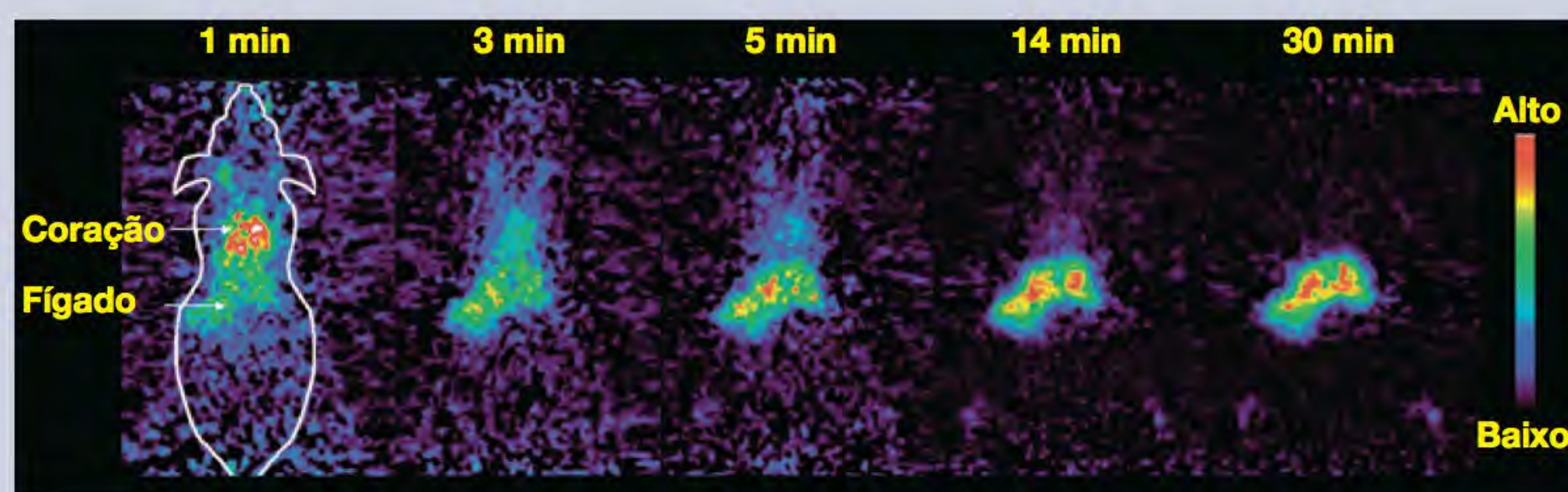
***Verificação*** Para confirmar a resposta, escreva os diagramas orbitais para (1), (2) e (3).

***Exercício*** Escreva a configuração no estado fundamental do fósforo (P).

Problemas semelhantes: 7.87, 7.88.

altera o volume no interior do qual os elétrons estão confinados. Este fenômeno é devido ao comportamento ondulatório dos elétrons e é análogo a uma alteração do tom (frequência) do som emitido por uma corda da guitarra (ver Figura 7.12) quando é pressionada contra o braço do instrumento, encurtando-a. A capacidade para regular a energia da luz emitida por um ponto quântico é notável, sendo possível gerar todo o espectro visível utilizando apenas uma única substância química, bastando para isso variar o diâmetro dos pontos quânticos ao longo de um intervalo de alguns nanômetros.

Além de ilustrar o comportamento quântico da matéria e de permitir que o comportamento seja estudado em escala nanométrica (em oposição a uma escala picométrica ao nível atômico), os pontos quânticos oferecem a grande promessa de aplicações no campo da tecnologia e da medicina. Assim como os materiais semicondutores comuns, os pontos quânticos podem funcionar como LED (diodos emissores de luz) mas, ao contrário destes materiais, os pontos quânticos emitem luz simetricamente em regiões muito estreitas. Ao combinar três pontos quânticos que emitem luz de cores apropriadas, é possível criar dispositivos que produzem luz branca, com gastos de energia muito menores do que os exigidos pelas lâmpadas incandescentes ou fluorescentes, que implicam uma preocupação ambiental adicional porque contêm mercúrio. Os pontos quânticos também podem ser utilizados para estudar os tecidos biológicos. Além de apresentarem maior estabilidade do que os tradicionais corantes biológicos, a superfície dos pontos quânticos pode ser quimicamente modificada para atingir certas células, como as células cancerosas. Além de permitir a visualização dos tumores, os pontos quânticos modificados têm o potencial de atuar terapeuticamente, quer sendo incorporados nas células cancerosas mais permeáveis e destruindo-as, ou imobilizando agentes antitumor nos pontos quânticos. Outras aplicações potenciais para os pontos quânticos incluem a computação quântica e as células fotovoltaicas para a captação de energia solar.

1 min 3 min 5 min 14 min 30 min
Coração
Fígado
Alto
Baixo

O coração de um camundongo é visualizado ao injetar pontos quânticos marcados com cobre-64 radioativo na veia no rabo. Ao longo do tempo, os pontos quânticos migram do coração para o fígado.

### Revisão de conceitos

Identifique o átomo que tem a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $[Ar]4s^2 3d^6$.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $u = \lambda\nu$ | (7.1) | Relaciona a velocidade de uma onda com o seu comprimento de onda e frequência. |
| $E = h\nu$ | (7.2) | Relaciona a energia de um quantum (e de um fóton) com a sua frequência. |
| $E = h\frac{c}{\lambda}$ | (7.3) | Relaciona a energia de um quantum (e de um fóton) com o seu comprimento de onda. |
| $h\nu = EC + EL$ | (7.4) | O efeito fotoelétrico. |

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)$$ (7.5) Energia de um elétron do átomo de hidrogênio no *n*ésimo estado.

$$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$ (7.6) Energia de um fóton absorvido ou emitido quando o elétron transita do estado $n_i$ para o estado $n_f$.

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$ (7.7) Relaciona o comprimento de onda de uma partícula com a sua massa *m* e velocidade *u*.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$ (7.8) Calcula a incerteza na posição ou no momento de uma partícula.

## Resumo de fatos e conceitos

1. A teoria quântica desenvolvida por Planck explica com sucesso a emissão de radiação por sólidos aquecidos. A teoria quântica estabelece que a energia radiante é emitida pelos átomos e moléculas em pequenas quantidades discretas (quanta), em vez de uma gama contínua de energia. Este comportamento é governado pela relação $E = h\nu$, em que $E$ é a energia da radiação, $h$ é a constante de Planck e $\nu$ é a frequência da radiação. A energia é sempre emitida em múltiplos inteiros de $h\nu$ ($1\ h\nu$, $2\ h\nu$, $3\ h\nu$, ...).
2. Usando a teoria quântica, Einstein resolveu outro mistério da física – o efeito fotoelétrico. Einstein propôs que a luz pode se comportar como um feixe de partículas (fótons).
3. O espectro de linhas do hidrogênio, outro mistério para os físicos do século XIX, também foi explicado aplicando a teoria quântica. Bohr desenvolveu um modelo para o átomo de hidrogênio no qual a energia do seu único elétron está quantizada – limitada a certos valores de energia determinados por um número inteiro, o número quântico principal.
4. Diz-se que um elétron no seu estado de energia mais estável está no estado fundamental e que um elétron em um estado de energia superior ao do seu estado fundamental está em um estado excitado. No modelo de Bohr, um elétron emite um fóton quando retorna de um estado de energia elevado (um estado excitado) para um estado de menor energia (o estado fundamental ou outro estado menos excitado). A liberação de quantidades de energia específicas na forma de fótons explica as linhas do espectro de emissão do hidrogênio.
5. A descrição da luz como onda-partícula proposta por Einstein foi estendida por de Broglie para toda a matéria em movimento. O comprimento de onda de uma partícula em movimento, de massa *m* e velocidade *u*, é dado pela equação formulada por de Broglie $\lambda = h/mu$.
6. A equação de Schrödinger descreve os movimentos e energias de partículas submicroscópicas. Esta equação deu origem à mecânica quântica e marcou uma nova era na física.
7. A equação de Schrödinger informa os estados de energia possíveis de um elétron em um átomo de hidrogênio e a probabilidade da sua localização em uma dada região nas proximidades do núcleo. Estes resultados podem ser aplicados com um rigor razoável aos átomos polieletrônicos.
8. Um orbital atômico é uma função ($\psi$) que define a distribuição da densidade eletrônica ($\psi^2$) no espaço. Os orbitais são representados pelos diagramas de densidade eletrônica e diagramas de superfície limite.
9. Quatro números quânticos caracterizam cada elétron em um átomo: o número quântico principal *n* identifica o nível de energia principal, ou camada, do orbital; o número quântico de momento angular $\ell$ indica a forma do orbital; o número quântico magnético $m_\ell$ especifica a orientação do orbital no espaço; e o número quântico de spin eletrônico $m_s$ indica o sentido do spin do elétron no seu eixo.
10. O único orbital *s* em cada nível de energia é esférico e centrado no núcleo. Os três orbitais *p* estão presentes para $n = 2$ e valores de *n* mais elevados; cada uma tem dois lóbulos e os pares de lóbulos estão dispostos em ângulo reto uns em relação aos outros. A partir de $n = 3$, há cinco orbitais *d* com formas e orientações mais complexas.
11. A energia do elétron em um átomo de hidrogênio é determinada unicamente pelo seu número quântico principal. Nos átomos polieletrônicos, o número quântico principal e o número quântico de momento angular determinam a energia de um elétron.
12. Dois elétrons no mesmo átomo não podem ter os quatro números quânticos iguais (o princípio de exclusão de Pauli).
13. O arranjo mais estável dos elétrons em uma subcamada é aquele que tem o número maior de spins paralelos (regra de Hund). Os átomos com um ou mais spins desemparelhados são paramagnéticos. Os átomos em que todos os elétrons estão emparelhados são diamagnéticos.
14. O princípio do preenchimento (ou princípio de Aufbau ou, ainda, princípio da construção) dá uma orientação para a construção dos diagramas de orbitais dos elementos. A Tabela Periódica classifica os elementos de acordo com os seus números atômicos e, portanto, de acordo com as configurações eletrônicas dos seus átomos.

## Palavras-chave

Amplitude, p. 277
Átomo polieletrônico, p. 297
Cerne de gás nobre, p. 310
Comprimento de onda, ($\lambda$), p. 277
Configuração eletrônica, p. 304
Densidade eletrônica, p. 297
Diagrama de superfície limite, p. 300
Diamagnético, p. 306
Efeito fotoelétrico, p. 281
Espectro de emissão, p. 284
Espectro de linhas, p. 284
Estado (ou nível) excitado, p. 286
Estado fundamental, p. 286
Fóton, p. 281
Frequência ($\nu$), p. 277
Metais de transição, p. 312
Nível (ou estado) fundamental, p. 286
Nó, p. 289
Números quânticos, p.297
Onda, p. 277
Onda eletromagnética, p. 278
Orbital atômico, p. 297
Paramagnético, p. 306
Princípio de exclusão de Pauli, p. 305
Princípio da incerteza de Heisenberg, p. 295
Princípio do preenchimento (ou de Aufbau), p. 310
Quantum, p. 280
Radiação eletromagnética, p. 279
Regra de Hund, p. 307
Série das terras raras, p. 312
Série dos actinídeos, p. 313
Série dos lantanídeos (ou terras raras), p. 312

## Questões e problemas

### Teoria quântica e radiação eletromagnética

#### *Questões de revisão*

**7.1** O que é uma onda? Explique os seguintes termos associados às ondas: comprimento de onda, frequência, amplitude.

**7.2** Quais são as unidades do comprimento de onda e da frequência de ondas eletromagnéticas? Qual é a velocidade da luz em metros por segundo?

**7.3** Liste os tipos de radiação eletromagnética, começando na radiação com o maior comprimento de onda e terminando na radiação com o menor comprimento de onda.

**7.4** Diga quais são os valores de comprimento de onda mais alto e mais baixo que delimitam a região visível do espectro eletromagnético.

**7.5** Resuma a teoria quântica de Planck e explique o que é um quantum. Quais são as unidades da constante de Planck?

**7.6** Apresente dois exemplos do dia a dia que ilustrem o conceito de quantização.

#### *Problemas*

**7.7** (a) Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) da luz com frequência $8{,}6 \times 10^{13}$ Hz? (b) Qual é a frequência (em Hz) da luz com comprimento de onda 566 nm?

**7.8** (a) Qual é a frequência da luz com comprimento de onda 456 nm? (b) Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação de frequência $2{,}45 \times 10^{9}$ Hz? (Este é o tipo de radiação usado nos fornos de micro-ondas.)

**7.9** A distância média entre Marte e a Terra é cerca de $2{,}1 \times 10^{8}$ km. Quanto tempo as imagens de televisão transmitidas pelo veículo espacial Viking na superfície de Marte levariam para atingir a Terra?

**7.10** Quantos minutos uma onda de rádio levaria para viajar do planeta Vênus para a Terra? (A distância média entre Vênus e a Terra = 45 milhões de quilômetros.)

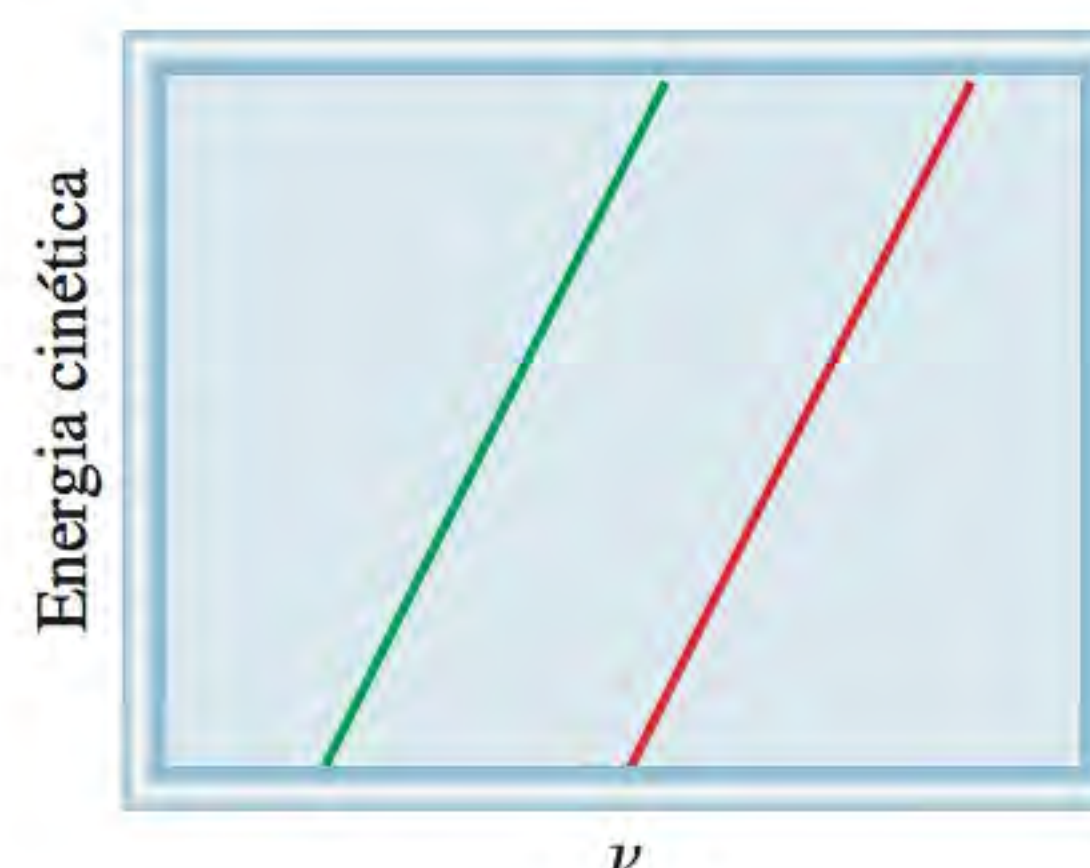
**7.11** A unidade de tempo no SI é o segundo, que é definido como 9 192 631,770 ciclos de radiação associados a um certo processo de emissão de um átomo de césio. Calcule o comprimento de onda desta radiação (com três algarismos significativos). Em que região do espectro eletromagnético está o comprimento de onda calculado?

**7.12** A unidade de comprimento no SI é o metro, que é definido como o comprimento igual a 1 650 763,73 comprimentos de onda da luz emitida por uma dada transição energética nos átomos de criptônio. Calcule a frequência da luz com três algarismos significativos.

### Efeito fotoelétrico

#### *Questões de revisão*

**7.13** O que são fótons? Que papel teve a explicação do efeito fotoelétrico dada por Einstein para o desenvolvimento da interpretação partícula-onda sobre a natureza da radiação eletromagnética?

**7.14** Considere os gráficos apresentados a seguir do efeito fotoelétrico de dois metais, A (linha cinzenta) e B (linha preta). (a) Que metal tem a maior energia de ligação? (b) O que a inclinação das linhas indica?

### *Problemas*

**7.15** Um fóton tem um comprimento de onda de 624 nm. Calcule a energia do fóton em joules.

**7.16** A cor azul do céu resulta do espelhamento da luz solar pelas moléculas do ar. A luz azul tem uma frequência de cerca de $7,5 \times 10^{14}$ Hz. (a) Calcule o comprimento de onda, em nm, associado a esta radiação e (b) calcule a energia, em joules, de um único fóton associado a esta frequência.

**7.17** Um fóton tem uma frequência de $6,0 \times 10^4$ Hz. (a) Converta esta frequência em comprimento de onda (nm). Esta frequência está na região visível? (b) Calcule a energia (em joules) deste fóton. (c) Calcule a energia (em joules) de 1 mol de fótons com esta frequência.

**7.18** Qual é o comprimento de onda, em nm, da radiação que tem um conteúdo energético de $1,0 \times 10^3$ kJ/mol? Em que região do espectro eletromagnético se encontra esta radiação?

**7.19** Quando o cobre é bombardeado com elétrons de alta energia, são emitidos raios X. Calcule a energia (em joules) associada aos fótons se o comprimento de onda dos raios X for 0,154 nm.

**7.20** Uma dada forma de radiação eletromagnética tem uma frequência de $8,11 \times 10^{14}$ Hz. (a) Qual é o seu comprimento de onda em nanômetros? E em metros? (b) A que região do espectro eletromagnético você associaria este comprimento de onda? (c) Qual é a energia (em joules) de um quantum desta radiação?

**7.21** A energia de ligação do potássio é $3,68 \times 10^{-19}$ J. (a) Qual é a frequência mínima da luz necessária para ejetar elétrons do metal? (b) Calcule a energia cinética dos elétrons ejetados quando é utilizada na irradiação luz com uma frequência igual a $8,62 \times 10^{14}$ $s^{-1}$.

**7.22** Quando se projeta luz com uma frequência igual a $2,11 \times 10^{15}$ $s^{-1}$ sobre a superfície de ouro metálico, a energia cinética dos elétrons ejetados é $5,83 \times 10^{-19}$ J. Qual é a energia de ligação do ouro?

## Teoria de Bohr do átomo de hidrogênio

### *Questões de revisão*

**7.23** (a) O que é um nível de energia? Explique a diferença entre estado fundamental e estado excitado. (b) O que são espectros de emissão? Em que diferem os espectros de linhas dos espectros contínuos?

**7.24** (a) Descreva sucintamente a teoria de Bohr do átomo de hidrogênio e como essa teoria explica o aparecimento de um espectro de emissão. Em que a teoria de Bohr difere dos conceitos da física clássica? (b) Explique o significado do sinal negativo na Equação (7.5).

### *Problemas*

**7.25** Explique por que os elementos produzem cores características quando emitem fótons.

**7.26** Alguns compostos de cobre emitem luz verde quando são aquecidos em uma chama. Como você determinaria se a luz é composta de um único comprimento de onda (monocromática) ou se é uma mistura de dois ou mais comprimentos de onda?

**7.27** É possível que um material fluorescente emita radiação na região do ultravioleta depois de absorver luz visível? Justifique sua resposta.

**7.28** Explique como os astrônomos conseguem identificar os elementos presentes em estrelas distantes ao analisar a radiação eletromagnética emitida pelas estrelas.

**7.29** Considere os seguintes níveis de energia de um átomo hipotético:

$E_4$ ____________ $-1,0 \times 10^{-19}$ J
$E_3$ ____________ $-5,0 \times 10^{-19}$ J
$E_2$ ____________ $-10 \times 10^{-19}$ J
$E_1$ ____________ $-15 \times 10^{-19}$ J

(a) Qual é o comprimento de onda do fóton necessário para excitar um elétron de $E_1$ para $E_4$? (b) Qual é a energia (em joules) que um fóton precisa ter para excitar um elétron de $E_2$ para $E_3$? (c) Quando um elétron passa do nível $E_3$ para o nível $E_1$, diz-se que o átomo emite. Calcule o comprimento de onda do fóton emitido neste processo.

**7.30** A primeira linha da série de Balmer ocorre a um comprimento de onda de 656,3 nm. Qual é a diferença de energia entre os dois níveis de energia envolvidos na emissão responsável por esta linha espectral?

**7.31** Calcule o comprimento de onda (em nanômetros) de um fóton emitido por um átomo de hidrogênio quando o seu elétron decai do estado $n = 5$ para o estado $n = 3$.

**7.32** Calcule a frequência (Hz) e o comprimento de onda (nm) do fóton emitido quando o elétron do átomo de hidrogênio decai do nível $n = 4$ para o nível $n = 2$.

**7.33** Uma análise espectral cuidadosa mostra que a luz amarela das lâmpadas de sódio (usadas nos postes de rua) é uma mistura de fótons de dois comprimentos de onda, 589,0 nm e 589,6 nm. Qual é a diferença de energia (em joules) entre os fótons com estes comprimentos de onda?

**7.34** O elétron de um átomo de hidrogênio transita de um estado de energia com número quântico principal $n_i$ para o estado com $n = 2$. Se o fóton emitido tiver um comprimento de onda de 434 nm, qual é o valor de $n_i$?

## Dualidade partícula-onda

### *Questões de revisão*

**7.35** Explique a afirmação: a matéria e a radiação têm uma “natureza dual”.

**7.36** Como a hipótese de de Broglie explica o fato de as energias do elétron em um átomo de hidrogênio estarem quantizadas?

**7.37** Por que a Equação (7.8) apenas tem significado para partículas submicroscópicas, como elétrons e átomos, e não para objetos macroscópicos?

**7.38** (a) Se um átomo de H e um átomo de He estão viajando na mesma velocidade, quais serão os comprimentos de onda relativos dos dois átomos? (b) Se um átomo de H e um átomo de He têm a mesma energia cinética, quais serão os comprimentos de onda relativos dos dois átomos?

### *Problemas*

**7.39** Os nêutrons térmicos são nêutrons que se movem com velocidades comparáveis com as das moléculas do ar à temperatura ambiente. Estes nêutrons são mais eficazes para iniciar as reações em cadeia entre isótopos de $^{235}U$. Calcule o comprimento de onda (em nm) associado a um feixe de nêutrons movendo-se a $7,00 \times 10^2$ m/s. (Massa de um nêutron = $1,675 \times 10^{-27}$ kg.)

**7.40** Os prótons podem ser acelerados até velocidades próximas da velocidade da luz em aceleradores de partículas. Calcule o comprimento de onda (em nm) de um desses prótons movendo-se a $2,90 \times 10^8$ m/s. (Massa de um próton = $1,673 \times 10^{-27}$ kg.)

**7.41** Qual é o comprimento de onda de de Broglie, em cm, de um colibri de 12,4 g voando a $1,93 \times 10^2$ km/hora?

**7.42** Qual é o comprimento de onda de de Broglie (em nm) de uma bola de tênis de mesa (2,5 g) à velocidade de 56,4 km/hora?

## Mecânica quântica

### *Questões de revisão*

**7.43** Quais são as limitações da teoria de Bohr?

**7.44** O que é o princípio da incerteza de Heisenberg? O que é a equação de Schrödinger?

**7.45** Qual é o significado físico da função de onda?

**7.46** Como é usado o conceito de densidade eletrônica para descrever a posição de um elétron no tratamento mecânico-quântico de um átomo?

## Orbitais atômicos

### *Questões de revisão*

**7.47** O que é um orbital atômico? Em que ele difere de uma órbita?

**7.48** Descreva as formas dos orbitais *s*, *p* e *d*. Como estas formas se relacionam com os números quânticos $n$, $\ell$ e $m_\ell$?

**7.49** Liste os orbitais do hidrogênio em ordem crescente de energia.

**7.50** Descreva as características de um orbital *s*, um orbital *p* e um orbital *d*. Quais dos seguintes orbitais não existem: 1*p*, 2*s*, 2*d*, 3*p*, 3*d*, 3*f*, 4*g*?

**7.51** Por que é útil um diagrama de superfície limite na representação de um orbital?

**7.52** Descreva os quatro números quânticos usados para caracterizar um elétron em um átomo.

**7.53** Que número quântico define uma camada? Que números quânticos definem uma subcamada?

**7.54** Qual dos quatro números quânticos ($n$, $\ell$, $m_\ell$, $m_s$) determina (a) a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio e em um átomo polieletrônico, (b) o tamanho de um orbital, (c) a forma de um orbital, (d) a orientação de um orbital no espaço?

### *Problemas*

**7.55** Um elétron em um certo átomo está no nível quântico $n = 2$. Indique os valores possíveis de $\ell$ e de $m_\ell$.

**7.56** Um elétron em um átomo está no nível quântico $n = 3$. Indique os valores possíveis de $\ell$ e de $m_\ell$.

**7.57** Escreva os valores dos números quânticos associados aos seguintes orbitais: (a) 2*p*, (b) 3*s*, (c) 5*d*.

**7.58** Escreva os valores dos quatro números quânticos de um elétron nos seguintes orbitais: (a) 3*s*, (b) 4*p*, (c) 3*d*.

**7.59** Discuta as semelhanças e as diferenças entre os orbitais 1*s* e 2*s*.

**7.60** Qual é a diferença entre os orbitais $2p_x$ e $2p_y$?

**7.61** Indique todas as subcamadas possíveis e os orbitais associados ao número quântico principal $n$, se $n = 5$.

**7.62** Indique todas as subcamadas possíveis e os orbitais associados ao número quântico principal $n$, se $n = 6$.

**7.63** Calcule o número total de elétrons que podem ocupar (a) um orbital *s*, (b) três orbitais *p*, (c) cinco orbitais *d*, (d) sete orbitais *f*.

**7.64** Qual é o número total de elétrons que pode estar em todos os orbitais que tenham o mesmo número quântico principal $n$?

**7.65** Determine o número máximo de elétrons que pode ser encontrado em cada uma das seguintes subcamadas: 3*s*, 3*d*, 4*p*, 4*f*, 5*f*.

**7.66** Indique o número total de (a) elétrons *p* no N ($Z = 7$); (b) elétrons *s* no Si ($Z = 14$); e (c) elétrons 3*d* no S ($Z = 16$).

**7.67** Faça um esquema de todos os orbitais permitidos nos primeiros quatro níveis de energia principais do átomo de hidrogênio. Designe cada orbital pelo tipo (por exemplo, *s*, *p*) e indique quantos orbitais de cada tipo existem.

**7.68** Por que os orbitais 3*s*, 3*p* e 3*d* têm a mesma energia no átomo de hidrogênio, mas energias diferentes em um átomo polieletrônico?

**7.69** Indique, para cada um dos seguintes pares de orbitais do hidrogênio, o que tem maior energia: (a) 1*s*, 2*s;* (b) 2*p*, 3*p;* (c) $3d_{xy}$, $3d_{yz}$; (d) 3*s*, 3*d;* (e) 4*f*, 5*s*.

**7.70** Qual dos orbitais, em cada um dos seguintes pares de um átomo polieletrônico, tem a menor energia? (a) 2*s*, 2*p;* (b) 3*p*, 3*d;* (c) 3*s*, 4*s;* (d) 4*d*, 5*f*.

## Configuração eletrônica

### *Questões de revisão*

**7.71** O que é uma configuração eletrônica? Descreva a importância que o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund desempenham na escrita das configurações eletrônicas dos elementos.

**7.72** Explique o significado do símbolo $4d^6$.

**7.73** Explique o significado de diamagnético e paramagnético. Dê exemplos de um elemento que seja diamagnético e de um que seja paramagnético. O que significa dizer que os elétrons estão emparelhados?

**7.74** O que significa a expressão "blindagem dos elétrons" em um átomo? Usando o átomo de Li como exemplo, descreva o efeito de blindagem na energia dos elétrons em um átomo.

### *Problemas*

**7.75** Indique qual dos seguintes conjuntos de números quânticos de um átomo são inaceitáveis e explique por quê: (a) $(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, (b) $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$, (c) $(2, 2, 1, +\frac{1}{2})$, (d) $(4, 3, -2, +\frac{1}{2})$, (e) $(3, 2, 1, 1)$.

**7.76** As configurações eletrônicas no estado fundamental, para os elementos listados a seguir, estão incorretas. Explique os erros que foram cometidos em cada uma e escreva as configurações eletrônicas corretas:

**Al:** $1s^22s^22p^43s^23p^3$

**B:** $1s^22s^22p^5$

**F:** $1s^22s^22p^6$

**7.77** O número atômico de um elemento é 73. Este elemento é diamagnético ou paramagnético?

**7.78** Indique o número de elétrons desemparelhados presentes em cada um dos seguintes átomos: B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pb.

## Princípio do preenchimento (de Aufbau ou da construção)

### *Questões de revisão*

**7.79** Enuncie o princípio do preenchimento e explique o seu papel na classificação dos elementos na Tabela Periódica.

**7.80** Descreva as características dos seguintes grupos de elementos: metais de transição, lantanídeos, actinídeos.

**7.81** O que é o cerne de gás nobre? Como ele simplifica a escrita das configurações eletrônicas?

**7.82** Em que grupo e período se insere o elemento ósmio?

**7.83** Defina os seguintes termos e dê um exemplo de cada um: metais de transição, lantanídeos, actinídeos.

**7.84** Explique por que as configurações eletrônicas nos estados fundamentais do Cr e Cu são diferentes do que seria de se esperar.

**7.85** Explique o significado de cerne de gás nobre. Escreva a configuração eletrônica do cerne do xenônio.

**7.86** Comente sobre a pertinência da seguinte afirmação: a probabilidade de encontrar dois elétrons com os mesmos quatro números quânticos é zero.

### *Problemas*

**7.87** Utilize o princípio do preenchimento para obter a configuração eletrônica do estado fundamental do selênio.

**7.88** Utilize o princípio do preenchimento para obter a configuração eletrônica do estado fundamental do tecnécio.

**7.89** Escreva as configurações eletrônicas do estado fundamental dos seguintes elementos: B, V, Ni, As, I, Au.

**7.90** Escreva as configurações eletrônicas do estado fundamental dos seguintes elementos: Ge, Fe, Zn, Ni, W, Tl.

**7.91** A configuração eletrônica de um átomo neutro é $1s^22s^2 2p^63s^2$. Escreva o conjunto completo de números quânticos para cada um dos elétrons. Identifique o elemento.

**7.92** Qual das seguintes espécies tem o maior número de elétrons desemperalhados? $S^+$, S ou $S^-$. Justifique a sua resposta.

## Problemas adicionais

**7.93** Uma amostra é constituída por átomos de hidrogênio no seu estado fundamental. Um estudante iluminou os átomos com luz monocromática, ou seja, luz com um único comprimento de onda. Se forem observadas apenas duas linhas de emissão espectral na região do visível, qual é o comprimento de onda (ou comprimentos de onda) da radiação incidente?

**7.94** Um laser produz um feixe de luz com um comprimento de onda de 532 nm. Se a potência de saída é 25,0 mW, quantos fótons o laser emite por segundo? (1 W = 1 J/s.)

**7.95** Quando um composto contendo íons de césio é aquecido na chama de um bico de Bunsen, são emitidos fótons de energia de $4{,}30 \times 10^{-19}$ J. Qual é a cor da chama de césio?

**7.96** Discuta a opinião atual sobre a pertinência das seguintes afirmações. (a) O elétron em um átomo de hidrogênio está em uma órbita que nunca o aproxima do núcleo mais do que 100 pm. (b) Os espectros de absorção atômica resultam das transições de elétrons de níveis de energia mais baixos para níveis de energia mais altos. (c) Um átomo polieletrônico comporta-se de uma maneira que se assemelha a um sistema solar que tem diversos planetas.

**7.97** Qual é a base para a suposição de os átomos terem uma forma esférica apesar de os orbitais atômicos *p*, *d*, ..., terem distintamente formas não esféricas?

**7.98** Qual é o número máximo de elétrons em um átomo que pode ter os seguintes números quânticos? Especifique os orbitais nos quais os elétrons seriam encontrados. (a) $n = 2$, $m_s = +\frac{1}{2}$; (b) $n = 4$, $m_\ell = +1$; (c) $n = 3$, $\ell = 2$; (d) $n = 2$, $\ell = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$; (e) $n = 4$, $\ell = 3$, $m_\ell = -2$.

**7.99** Identifique as contribuições dos seguintes cientistas para o desenvolvimento da teoria quântica: Bohr, de Broglie, Einstein, Planck, Heisenberg, Schrödinger.

**7.100** Que propriedades dos elétrons são usadas na operação de um microscópio eletrônico?

**7.101** Em uma experiência fotoelétrica, um estudante usa uma fonte de luz cuja frequência é maior do que a necessária para ejetar elétrons de um certo metal. No entanto, depois de continuamente focar a luz na mesma área do metal por um longo período de tempo, o estudante nota que a energia cinética máxima dos elétrons ejetados começa a diminuir, mesmo que a frequência da luz se mantenha constante. Como você explicaria este comportamento?

**7.102** Uma bola de beisebol é lançada à velocidade de 160,9 km/hora. (a) Calcule o comprimento de onda (em nm) da bola de beisebol de 0,141 kg nessa velocidade. (b) Qual é o comprimento de onda de um átomo de hidrogênio à mesma velocidade?

**7.103** Um estudante realizou uma experiência fotoelétrica projetando luz visível sobre um pedaço limpo de metal de césio. O quadro seguinte mostra as energias cinéticas (EC) dos elétrons ejetados como função dos comprimentos de onda (λ). Determine graficamente a energia de ligação e a constante de Planck.

| λ (nm) | 405 | 435,8 | 480 | 520 | 577,7 |
|---|---|---|---|---|---|
| EC (J) | $2{,}360 \times 10^{-19}$ | $2{,}029 \times 10^{-19}$ | $1{,}643 \times 10^{-19}$ | $1{,}417 \times 10^{-19}$ | $1{,}067 \times 10^{-19}$ |

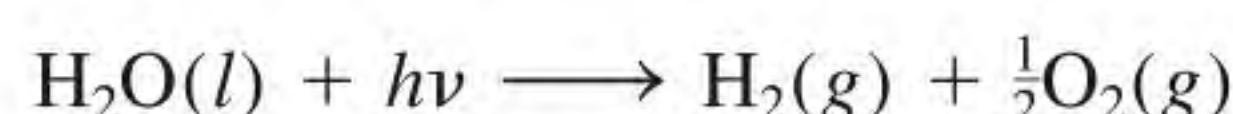
**7.104** (a) Qual é o valor mais baixo possível do número quântico principal ($n$) quando o número quântico de momento angular ($\ell$) é 1? (b) Quais são os valores possíveis do número quântico de momento angular ($\ell$) quando o número quântico magnético ($m_\ell$) é 0, dado que $n \leq 4$?

**7.105** Considerando apenas a configuração eletrônica no estado fundamental, há mais elementos diamagnéticos ou paramagnéticos? Explique.

**7.106** Um laser de rubi produz radiação de comprimento de onda 633 nm em pulsos cuja duração é $1{,}00 \times 10^{-9}$ s. (a) Se o laser produz 0,376 J de energia por pulso, quantos fótons são produzidos em cada pulso? (b) Calcule a potência (em watts) produzida por pulso do laser (1 W = 1 J/s).

**7.107** Uma amostra de 368 g de água absorve radiação infravermelha de $1{,}06 \times 10^4$ nm, produzida por um laser de dióxido de carbono. Suponha que toda a radiação absorvida é convertida em calor. Calcule o número de fótons desse comprimento de onda necessários para elevar a temperatura da água em 5,00ºC.

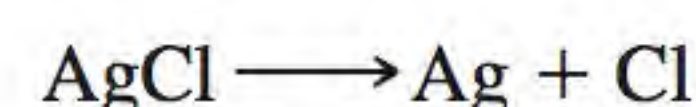
**7.108** A fotodissociação da água

$$H_2O(l) + h\nu \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

foi sugerida como uma fonte de hidrogênio. A $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ da reação, calculada a partir de resultados termoquímicos, é 285,8 kJ por mol de água decomposta. Calcule o comprimento de onda máximo (em nm) que forneceria a energia necessária. Em princípio, é viável usar a luz solar como uma fonte para este processo?

**7.109** As linhas espectrais das séries de Lyman e Balmer não se sobrepõem. Verifique esta afirmação calculando o comprimento de onda mais longo associado à série de Lyman e o comprimento de onda mais curto associado à série de Balmer (em nm).

**7.110** Um átomo movendo-se à sua velocidade quadrática média a 20°C tem um comprimento de onda de $3{,}28 \times 10^{-11}$ m. Identifique o átomo.

**7.111** Alguns óculos de sol têm pequenos cristais de cloreto de prata (AgCl) incorporados nas lentes. Quando expostos a uma luz de comprimento de onda apropriado, ocorre a seguinte reação:

$$AgCl \longrightarrow Ag + Cl$$

Os átomos de Ag produzem uma cor cinzenta uniforme que reduz a luminosidade. Se $\Delta H$ para a reação anterior é 248 kJ/mol, calcule o comprimento de onda máximo da luz que pode induzir este processo.

**7.112** O íon $He^+$ contém apenas um elétron, logo, é um íon do tipo hidrogênio. Calcule os comprimentos de onda, em ordem crescente, das primeiras quatro transições do íon $He^+$ na série de Balmer. Compare estes comprimentos de onda com as mesmas transições em um átomo de H. Comente as diferenças. (A constante de Rydberg para $He^+$ é $8{,}72 \times 10^{-18}$ J.)

**7.113** O ozônio ($O_3$) na estratosfera absorve a radiação nociva do Sol de acordo com o processo de decomposição: $O_3 \longrightarrow O + O_2$. (a) Com base na Tabela 6.4, calcule $\Delta H^\circ$ para este processo. (b) Calcule o comprimento de onda máximo (em nm) dos fótons que possuem a energia necessária para causar a decomposição fotoquímica do ozônio.

**7.114** A retina do olho humano pode detectar luz quando a energia radiante incidente for de, pelo menos, $4{,}0 \times 10^{-17}$ J. Para a luz de comprimento de onda 600 nm, a quantos fótons isso corresponde?

**7.115** Um átomo de hélio e um átomo de xenônio têm a mesma energia cinética. Calcule a razão entre o comprimento de onda de de Broglie do átomo de hélio e do átomo de xenônio.

**7.116** No tratamento do descolamento da retina usa-se um laser. O comprimento de onda do seu feixe é 514 nm e a potência é 1,6 W. Se o laser for ligado por 0,060 s durante a cirurgia, calcule o número de fótons emitido pelo laser. (1 W = 1 J/s.)

**7.117** Um elétron em um estado excitado em um átomo de hidrogênio pode decair para o estado fundamental por dois processos: (a) via uma transição direta em que é emitido um fóton de comprimento de onda $\lambda_1$ e (b) via um estado excitado intermediário alcançado pela emissão de um fóton de comprimento de onda $\lambda_2$. Este estado excitado intermediário decai, então, para o estado fundamental emitindo outro fóton de comprimento de onda $\lambda_3$. Derive uma equação que relacione $\lambda_1$ com $\lambda_2$ e $\lambda_3$.

**7.118** Realizou-se uma experiência fotoelétrica ao incidir separadamente um laser a 450 nm (luz azul) e um laser a 560 nm (luz amarela) sobre uma superfície metálica limpa; foram medidos o número e a energia cinética dos elétrons ejetados. Qual das luzes geraria mais elétrons? Qual das luzes ejetaria elétrons com maior energia cinética? Suponha que a mesma quantidade de energia é fornecida à superfície metálica pelos dois lasers e que as frequências das luzes laser ultrapassam a frequência limite.

**7.119** Desenhe as formas (superfícies limite) dos seguintes orbitais: (a) $2p_y$; (b) $3d_{z^2}$; (c) $3d_{x^2-y^2}$. (Mostre os eixos coordenados.)

**7.120** Todas as configurações eletrônicas descritas neste capítulo referem-se a átomos gasosos nos seus estados fundamentais. Um átomo pode absorver um quantum de energia e promover um dos seus elétrons a um nível de energia superior. Quando isso acontece, diz-se que o átomo está em um estado excitado. São dadas as configurações eletrônicas de alguns átomos excitados. Identifique estes átomos e escreva as suas configurações no estado fundamental:

**(a)** $1s^1 2s^1$
**(b)** $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$
**(c)** $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$
**(d)** $[Ar]4s^1 3d^{10} 4p^4$
**(e)** $[Ne]3s^2 3p^4 3d^1$

**7.121** Desenhe os diagramas de orbitais para os átomos com as seguintes configurações eletrônicas:

**(a)** $1s^2 2s^2 2p^5$
**(b)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
**(c)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

**7.122** Se Rutherford e os seus colaboradores tivessem usado elétrons em vez de partículas alfa para explorar a estrutura do núcleo (conforme descrito na Seção 2.2), o que eles poderiam ter descoberto?

**7.123** Os cientistas descobriram hidrogênio interestelar com número quântico $n$ da ordem das centenas. Calcule o comprimento de onda da luz emitida quando um átomo de hidrogênio sofre uma transição de $n = 236$ para $n = 235$. Em que região do espectro eletromagnético se situa este comprimento de onda?

**7.124** Calcule o comprimento de onda de um átomo de hélio cuja velocidade é igual à velocidade quadrática média a 20°C.

**7.125** A energia de ionização é a energia mínima necessária para remover um elétron de um átomo. É comumente expressa em kJ/mol, isto é, a energia em kilojoules requerida para remover um mol de elétrons de um mol de átomos. (a) Calcule a energia de ionização do átomo de hidrogênio no estado fundamental. (b) Repita o cálculo, supondo que os elétrons são removidos do estado $n = 2$.

**7.126** Um elétron em um átomo de hidrogênio é excitado do estado fundamental até o estado $n = 4$. Comente a pertinência das seguintes afirmações (verdadeiro ou falso).

**(a)** $n = 4$ é o primeiro estado excitado.

**(b)** É necessária mais energia para ionizar (remover) o elétron do estado $n = 4$ do que do estado fundamental.

**(c)** O elétron está mais afastado do núcleo (em média) no estado $n = 4$ do que no estado fundamental.

**(d)** O comprimento de onda da luz emitida quando o elétron decai do estado $n = 4$ para $n = 1$ é mais longo do que no decaimento do estado $n = 4$ para $n = 2$.

**(e)** O comprimento de onda da radiação absorvida pelo átomo quando ele passa do estado $n = 1$ para $n = 4$ é o mesmo do da radiação emitida quando o átomo decai do estado $n = 4$ para $n = 1$.

**7.127** A energia de ionização de um certo elemento é 412 kJ/mol (ver Problema 7.125). No entanto, quando os átomos deste elemento estão no primeiro estado excitado, a energia de ionização é somente 126 kJ/mol. Com base nesta informação, calcule o comprimento de onda da luz emitida na transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental.

**7.128** Os alvéolos são pequeníssimos sacos de ar nos pulmões (ver Problema 5.136) cujo diâmetro médio é $5,0 \times 10^{-5}$ m. Considere uma molécula de oxigênio ($5,3 \times 10^{-26}$ kg) no interior de um alvéolo. Calcule a incerteza na velocidade da molécula de oxigênio. (*Sugestão*: a incerteza máxima na posição da molécula é igual ao diâmetro do alvéolo.)

**7.129** Quantos fótons de comprimento de onda de 660 nm têm de ser absorvidos para fundir $5,0 \times 10^2$ g de gelo? Em média, quantas moléculas de $H_2O$ são convertidas de gelo para água por um fóton? (*Sugestão:* são necessários 334 J para fundir 1g de gelo a 0ºC.)

**7.130** A seguir são mostradas partes de diagramas de orbitais representando os estados fundamentais de certos elementos. Quais deles violam o princípio de exclusão de Pauli? E a regra de Hund?

| ↑ | ↑ | ↑↑ |
|---|---|---|

(a)

| ↑ | ↑↓ | ↓ |
|---|---|---|

(b)

| ↑ | ↑↓ | ↑ |
|---|---|---|

(c)

| ↑↓ | | ↑ | ↑ | ↑ |
|---|---|---|---|---|

(d)

| ↑ | ↑ | ↑ | ↓ | ↑↓ |
|---|---|---|---|---|

(e)

| ↑↓ | ↑↓ | ↓↓ | ↑↓ | ↑↓ |
|---|---|---|---|---|

(f)

**7.131** A luz ultravioleta (UV), que é responsável pelo bronzeamento da pele, está na região de 320 a 400 nm. Calcule a energia total (em joules) absorvida por uma pessoa exposta durante duas horas a esta radiação, sabendo que $2,0 \times 10^{16}$ fótons por centímetro quadrado por segundo, em um intervalo de 80 nm (320 nm a 400 nm), bombardeiam a superfície da Terra e que a área exposta do corpo é 0,45 $m^2$. Suponha que apenas metade da radiação é absorvida e que a outra metade é refletida pelo

corpo. (*Sugestão:* use um comprimento de onda médio de 360 nm para calcular a energia de um fóton.)

**7.132** O Sol está rodeado por um círculo branco de material gasoso denominado corona, que se torna visível durante um eclipse total do sol. A temperatura da corona é da ordem dos milhões de graus Celsius, que é suficientemente elevada para cindir moléculas e remover alguns ou todos os elétrons dos átomos. Os astrônomos têm conseguido estimar a temperatura da corona pelo estudo dos espectros de emissão de linhas de certos elementos. Por exemplo, o espectro de emissão dos íons $Fe^{14+}$ tem sido registrado e analisado. Sabendo que é necessária uma energia de $3,5 \times 10^4$ kJ/mol para converter $Fe^{13+}$ em $Fe^{14+}$, estime a temperatura da corona do sol. (*Sugestão:* a energia cinética média de um mol de gás é $\frac{3}{2}RT$.)

**7.133** Em 1996, os físicos criaram um antiátomo de hidrogênio. Neste tipo de átomo, que é a antimatéria de um átomo comum, as cargas elétricas de todas as partículas componentes estão invertidas. Assim, o núcleo de um antiátomo é constituído por um antipróton, que tem a mesma massa de um próton, mas possui uma carga negativa, enquanto o elétron é substituído por um antielétron (também chamado pósitron) com a mesma massa do elétron, mas possuindo uma carga positiva. Você esperaria que os níveis de energia, espectros de emissão e orbitais atômicos de um átomo de anti-hidrogênio fossem diferentes dos de um átomo de hidrogênio? O que sucederia se um antiátomo de hidrogênio colidisse com um átomo de hidrogênio?

**7.134** Use a Equação (5.16) para calcular o comprimento de onda de de Broglie de uma molécula de $N_2$ a 300 K.

**7.135** Quando um elétron transita entre níveis de energia de um átomo de hidrogênio, não há restrições dos valores inicial e final do número quântico principal $n$. No entanto, existe uma regra mecânico-quântica que restringe os valores inicial e final do número quântico de momento angular $\ell$. Esta *regra de seleção* estabelece que $\Delta\ell = \pm 1$, isto é, em uma transição, o valor de $\ell$ apenas pode aumentar ou diminuir em 1. De acordo com esta regra, quais das seguintes transições são permitidas: (a) $2s \longrightarrow 1s$; (b) $3p \longrightarrow 1s$; (c) $3d \longrightarrow 4f$; (d) $4d \longrightarrow 3s$? Tendo em vista esta regra de seleção, explique por que é possível observar as diferentes séries de emissão mostradas na Figura 7.11.

**7.136** Em um microscópio eletrônico, os elétrons são acelerados por meio de uma diferença de potencial. A energia cinética adquirida deste modo pelos elétrons é igual à diferença de potencial multiplicada pela carga do elétron. Assim, uma diferença de potencial de 1 V dá uma energia cinética de $1,602 \times 10^{-19}$ C × V ou $1,602 \times 10^{-19}$ J. Calcule o comprimento de onda associado aos elétrons que sejam acelerados por $5,00 \times 10^3$ V.

**7.137** Um forno de micro-ondas operando a $1,22 \times 10^8$ nm é usado para aquecer 150 mL de água (aproximadamente o volume de uma xícara de chá) de 20°C a 100°C. Calcule o número de fótons necessário se 92,0% da energia das micro-ondas forem convertidos em energia térmica da água.

**7.138** O isótopo radioativo Co-60 é utilizado em medicina nuclear para tratar certos tipos de câncer. Calcule o comprimento de onda e a frequência de uma partícula gama emitida com energia de $1,29 \times 10^{11}$ J/mol.

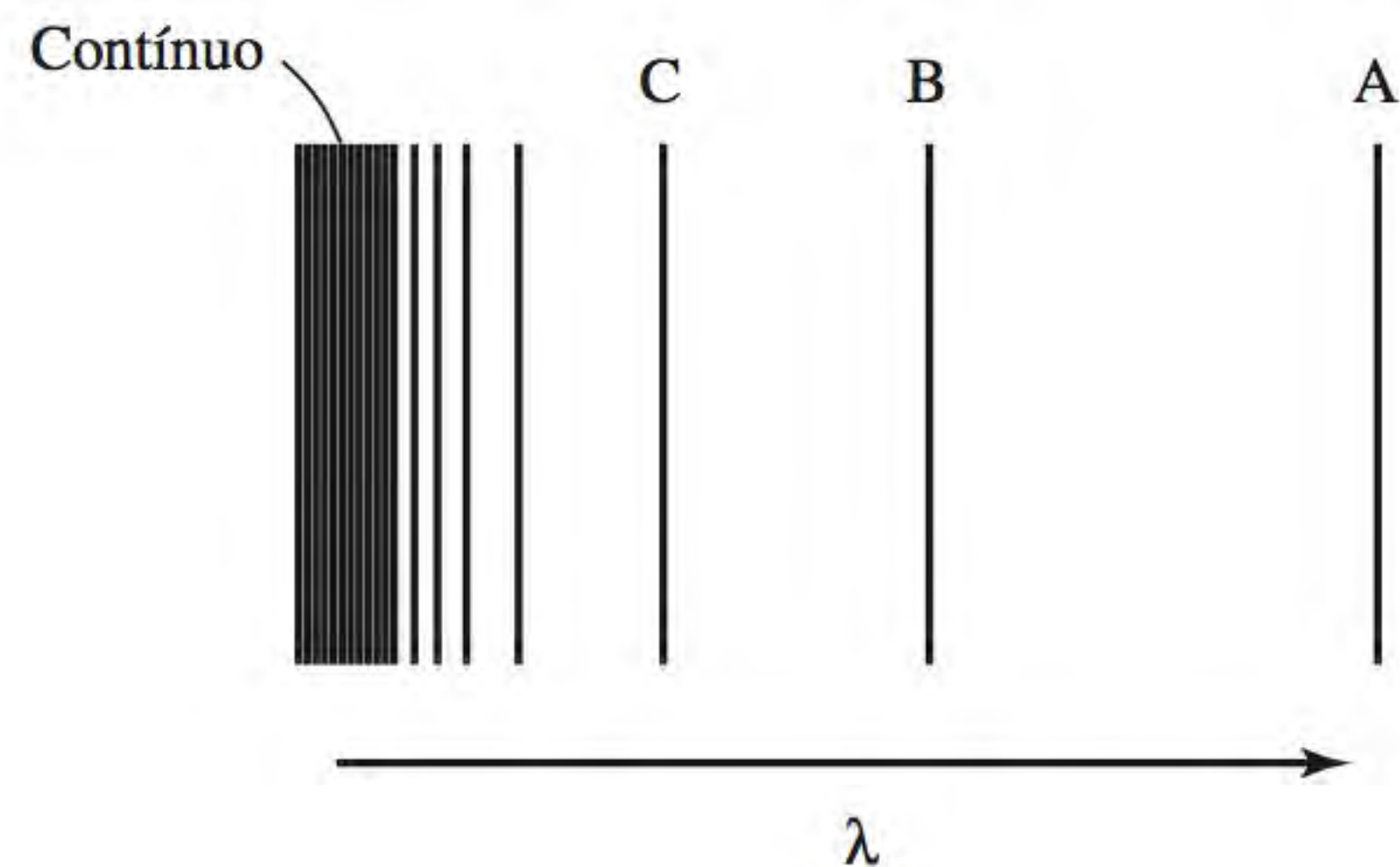
**7.139** (a) Um elétron em um estado excitado do átomo de hidrogênio move-se a uma velocidade média de $5 \times 10^6$ m/s. Se a velocidade é conhecida por uma incerteza de 1%, qual é a incerteza sobre a sua posição? Dado que o raio do átomo de hidrogênio no estado fundamental é $5,29 \times 10^{-11}$ m, comente o seu resultado. A massa de um elétron é $9,1094 \times 10^{-31}$ kg. (b) Uma bola de pingue-pongue com 3,2 g move-se a 50 mph e tem um momento de 0,073 kg × m/s. Se a incerteza da medição do momento é $1,0 \times 10^{-7}$ do momento, calcule a incerteza na posição da bola.

**7.140** Um comprimento de onda no espectro de emissão do hidrogênio é 1280 nm. Quais são os estados inicial e final da transição responsável por esta emissão?

**7.141** As corujas têm uma boa visão noturna porque os seus olhos conseguem detectar a luz com intensidades tão baixas quanto $5,0 \times 10^{-13}$ W/m$^2$. Calcule o número de fótons por segundo que os olhos das corujas conseguem detectar se as pupilas têm um diâmetro de 9,0 mm e a luz tem um comprimento de onda de 500 nm. (1 W = 1 J/s.)

**7.142** Para íons, isto é, íons contendo um único elétron, a Equação (7.5) é modificada do seguinte modo: $E_n = -R_H Z^2(1/n^2)$, em que $Z$ é o número atômico do átomo original. A figura a seguir representa o espectro de emissão de um íon do tipo de hidrogênio gasoso. Todas as linhas resultam de transições eletrônicas de estados excitados para o estado $n = 2$. (a) Que transições eletrônicas correspondem às linhas B e C? (b) Se o comprimento de onda da raia C for 27,1 nm, calcule os comprimentos de onda das linhas A e B. (c) Calcule a energia necessária para remover o elétron do íon no estado $n = 4$. (d) Qual é o significado físico do contínuo?

Contínuo C B A

λ

**7.143** Quando dois átomos colidem, parte da sua energia cinética pode ser convertida em energia eletrônica em um ou em ambos os átomos. Se a energia cinética média for aproximadamente igual à energia para algumas transições eletrônicas permitidas, um número apreciável de átomos conseguirá absorver energia suficiente por meio de uma colisão inelástica para serem elevados até um estado eletrônico excitado. (a) Calcule a energia cinética média por átomo de uma amostra de gás

a 298 K. (b) Calcule a diferença de energia entre os níveis $n = 1$ e $n = 2$ do hidrogênio. (c) A que temperatura é possível excitar um átomo de hidrogênio a partir do nível $n = 1$ até o nível $n = 2$ por colisão? [A energia cinética média de 1 mol de um gás ideal é $(\frac{3}{2})RT$.]

**7.144** Calcule as energias necessárias para remover um elétron do estado $n = 1$ e do estado $n = 5$ no íon $Li^{2+}$. Qual é o comprimento de onda (em nm) do fóton emitido em uma transição de $n = 5$ para $n = 1$? A constante de Rydberg dos íons do tipo do hidrogênio é $(2{,}18 \times 10^{-18}\ J)Z^2$, onde Z é o número atômico.

**7.145** O comprimento de onda de de Broglie de um próton em aceleração no Grande Colisor de Hádrons é $2{,}5 \times 10^{-14}$ m. Qual é a energia cinética (em joules) do próton?

**7.146** A incerteza mínima da posição de uma dada partícula em movimento é igual ao seu comprimento de onda de de Broglie. Se a velocidade da partícula for $1{,}2 \times 10^5$ m/s, qual é a mínima incerteza na sua velocidade?

**7.147** De acordo com a teoria da relatividade de Einstein, a massa de uma partícula em movimento, $m_{movimento}$, está relacionada com a sua massa em repouso, $m_{rep}$, pela seguinte equação

$$m_{movimento} = \frac{m_{rep}}{\sqrt{1 - \left(\frac{u}{c}\right)^2}}$$

onde $u$ e $c$ representam as velocidades da partícula e da luz, respectivamente. (a) Nos aceleradores de partículas, os prótons, os elétrons e as outras partículas com carga elétrica são muitas vezes aceleradas até a velocidades próximas da velocidade da luz. Calcule o comprimento de onda (em nm) de um próton que se desloca a 50% da velocidade da luz. A massa de um próton é $1{,}673 \times 10^{-27}$ kg. (b) Calcule a massa de uma bola de tênis com $6{,}0 \times 10^{-2}$ kg que se desloca a 63 m/s. Comente os seus resultados.

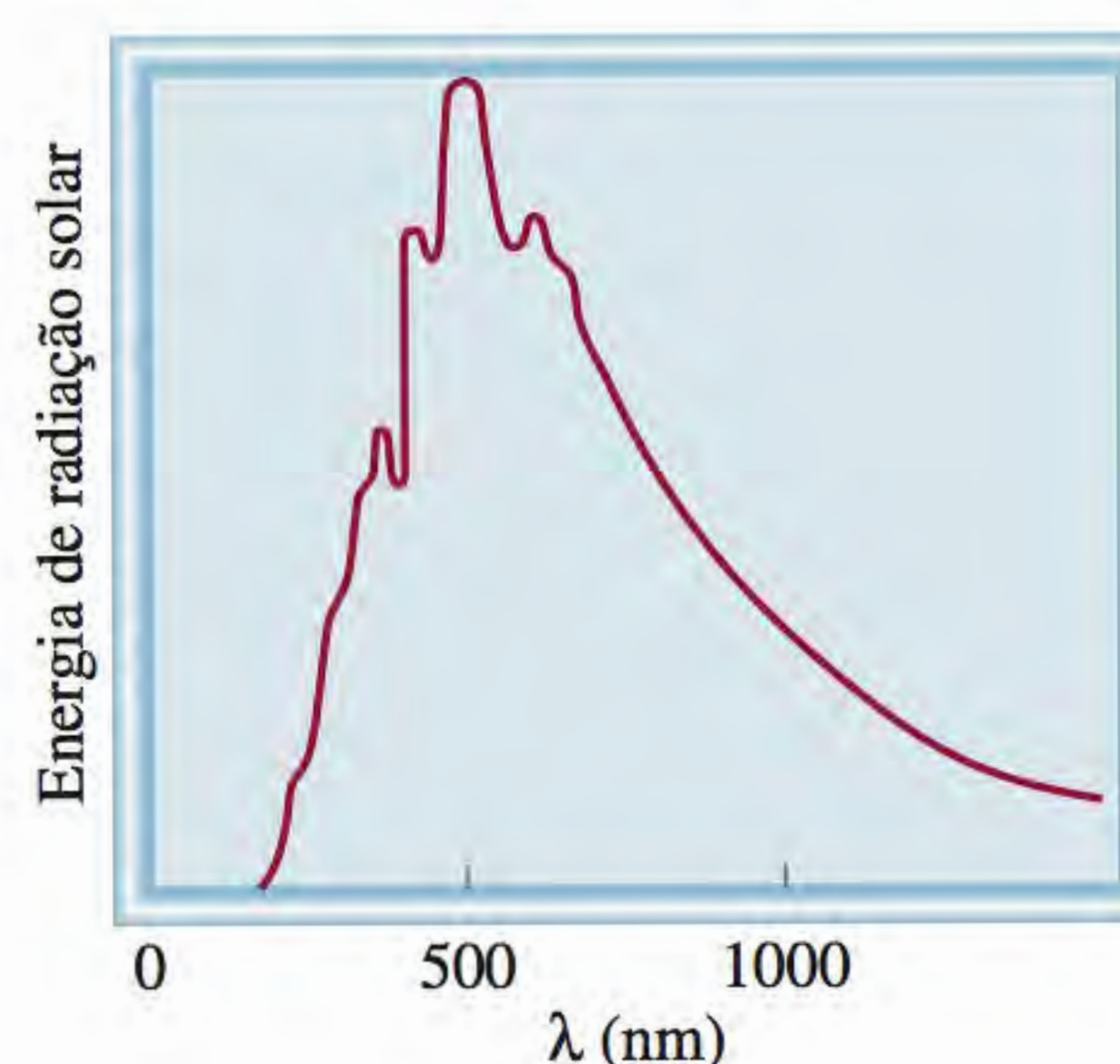
**7.148** A equação matemática para o estudo do efeito fotoelétrico é

$$h\nu = \text{EL} + \tfrac{1}{2}m_e u^2$$

onde $n$ é a frequência de luz que incide sobre o metal, EL é a energia de ligação e $m_e$ e $u$ são a massa e a velocidade do elétron ejetado. Em uma experiência, um aluno descobriu que é necessário um comprimento de onda máximo de 351 nm para ejetar apenas elétrons da superfície de zinco metálico. Calcule a velocidade (em m/s) de um elétron ejetado quando o aluno utiliza luz com comprimento de onda 313 nm.

**7.149** No início do século XX, alguns cientistas acreditavam que um núcleo podia conter tanto os prótons como os elétrons. Utilize o princípio da incerteza de Heisenberg para mostrar que um elétron não pode estar confinado em um núcleo. Repita o cálculo para um próton. Comente os seus resultados. Pressuponha que o raio de um núcleo é $1{,}0 \times 10^{-15}$ m. As massas de um elétron e de um próton são $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg e $1{,}673 \times 10^{-27}$ kg, respectivamente. (Nota: considere o diâmetro do núcleo como a incerteza na posição.)

**7.150** Radiação de corpo negro é o termo usado para descrever a dependência da energia de radiação emitida por um objeto do comprimento de onda a uma determinada temperatura. Planck invocou a teoria quântica para explicar essa dependência. Na figura seguinte está representada a energia de radiação emitida pelo nosso Sol em função do comprimento de onda. Esta curva é característica da temperatura na superfície do Sol. A uma temperatura superior, a curva tem forma semelhante, mas o máximo se deslocará para um comprimento de onda menor. O que esta curva revela sobre duas consequências de grande significado biológico na Terra?

Energia de radiação solar
0 500 1000
λ (nm)

**7.151** Todas as moléculas apresentam movimentos vibracionais. A mecânica quântica mostra que a energia vibracional, $E_{vib}$, de uma molécula diatômica, como o HCl, é dada por

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

onde $n$ representa um número quântico dado por $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ e $\nu$ é a frequência fundamental de vibração. (a) Esboce os primeiros três níveis de energia de vibração do HCl. (b) Calcule a energia necessária para excitar uma molécula de HCl a partir do nível fundamental para o primeiro nível excitado. A frequência fundamental da vibração do HCl é $8{,}66 \times 10^{13}\ s^{-1}$. (c) O fato de a menor energia vibracional no nível fundamental não ser zero, mas igual a $\frac{1}{2}h\nu$ significa que as moléculas vibrarão em todas as temperaturas, incluindo o zero absoluto. Use o princípio da incerteza de Heisenberg para justificar esta previsão. (*Sugestão:* Considere uma molécula que não vibra e preveja a incerteza no momento e, portanto, a incerteza na posição.)

**7.152** A função de onda do orbital 2$s$ no átomo de hidrogênio é

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\left(1 - \frac{\rho}{2}\right)e^{-\rho/2}$$

em que $a_0$ representa o raio da primeira órbita de Bohr, igual a 0,529 nm, $\rho$ é $Z(r/a_0)$ e $r$ é a distância em relação ao núcleo em metros. Calcule a localização do nó da função de onda 2$s$ em relação ao núcleo.

## Interpretação, modelagem e estimativa

**7.153** Os átomos de um elemento têm apenas dois estados excitados acessíveis. Em uma experiência de emissão, no entanto, foram observadas três linhas espectrais. Explique. Escreva uma equação que relacione o menor comprimento de onda com os outros dois comprimentos de onda.

**7.154** De acordo com a lei de Wien, o comprimento de onda de intensidade máxima na radiação de corpo negro, $\lambda_{max}$, é dada por

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}$$

onde $b$ representa uma constante ($2{,}898 \times 10^6$ nm × K) e $T$ é a temperatura do corpo negro em kelvins. (a) Estime a temperatura na superfície do Sol. (b) Como os astrônomos conseguem determinar a temperatura das estrelas? (Ver Problema 7.150 para a definição de radiação de corpo negro.)

**7.155** Apenas uma fração da energia elétrica fornecida a uma lâmpada incandescente de tungstênio é convertida em luz visível. O resto da energia apresenta-se como radiação infravermelha (ou seja, calor). Uma lâmpada de 60 W converte cerca de 15,0% da energia que lhe é fornecida em luz visível. Qual é o número aproximado de fótons emitidos pela lâmpada por segundo? (1 W = 1 J/s.)

**7.156** A fotossíntese utiliza os fótons da luz visível para realizar transformações químicas. Explique por que a energia térmica na forma de fótons no infravermelho é ineficaz para a fotossíntese. (*Sugestão:* geralmente as energias de ligação química são 200 kJ/mol ou mais.)

**7,157** Um ponteiro laser vermelho comum tem uma potência de 5 mW. Quanto tempo seria necessário para um ponteiro de laser vermelho emitir o mesmo número de fótons emitidos por um laser azul de 1 W em 1 s? (1 W = 1 J/s.)

**7.158** Em relação ao texto *Química em ação* na página 314, estime o comprimento de onda da luz que seria emitida por um ponto quântico de seleneto de cádmio (CdSe) que possui um diâmetro de 10 nm. A luz emitida seria visível a olho nu? O diâmetro e o comprimento de onda de emissão de vários pontos quânticos são apresentados na tabela a seguir.

| Diâmetro (nm) | 2,2 | 2,5 | 3,3 | 4,2 | 4,9 | 6,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Comprimento de onda (nm) | 462 | 503 | 528 | 560 | 583 | 626 |

## Respostas dos exercícios

**7.1** 8,24 m. **7.2** $3{,}39 \times 10^3$ nm. **7.3** $9{,}65 \times 10^{-19}$ J. **7.4** $2{,}63 \times 10^3$ nm. **7.5** 56,6 nm. **7.6** 0,2 m/s. **7.7** $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. **7.8** 16. **7.9** $(4, 2, -2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -2, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, -\frac{1}{2})$. **7.10** 32. **7.11** $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$. Existem outros cinco modos possíveis para escrever os números quânticos do último elétron (no orbital $2p$). **7.12** [Ne]$3s^23p^3$.

MISTÉRIO QUÍMICO

## A descoberta do hélio e o nascimento e a morte do coronium

Os cientistas sabem que o Sol e outras estrelas contêm certos elementos. Como estas informações foram obtidas?

No início do século XIX, o físico alemão Josef Fraunhofer estudou o espectro de emissão do Sol e notou certas linhas escuras com comprimentos de onda específicos. Explicamos o aparecimento dessas linhas supondo que, originalmente, o Sol emitiu uma gama contínua de cores e que, como essa luz se moveu para o seu exterior, alguma radiação foi reabsorvida naqueles comprimentos de onda por átomos existentes no espaço. Logo, estas linhas escuras são linhas de absorção. A emissão e a absorção da luz pelos átomos ocorrem nos mesmos comprimentos de onda, mas diferem no aspecto – linhas coloridas para a emissão e linhas escuras para a absorção. Sobrepondo as linhas de absorção dos espectros de emissão de estrelas distantes com os espectros de emissão de elementos conhecidos, os cientistas conseguiram deduzir os tipos de elementos que estão presentes nessas estrelas.

Outra forma de estudar o sol espectroscopicamente é durante os seus eclipses. Em 1868, o físico francês Pierre Janssen detectou uma linha amarela brilhante (ver Figura 7.8) no espectro de emissão da coroa solar durante todo o eclipse. (A coroa é a parte de luz branca perolada visível e que circunda o sol em um eclipse total.) Essa linha não correspondia às linhas de emissão de elementos conhecidos, mas apenas a uma das linhas escuras no espectro elaborado por Fraunhofer. O elemento responsável pela linha de absorção foi denominado hélio (que é o deus sol na mitologia grega). O hélio foi descoberto na Terra 27 anos depois pelo químico britânico William Ramsay em um mineral de urânio. A única fonte de hélio na Terra são os processos de decaimento radioativo – as partículas $\alpha$ emitidas durante decaimentos radioativos convertem-se em átomos de hélio.

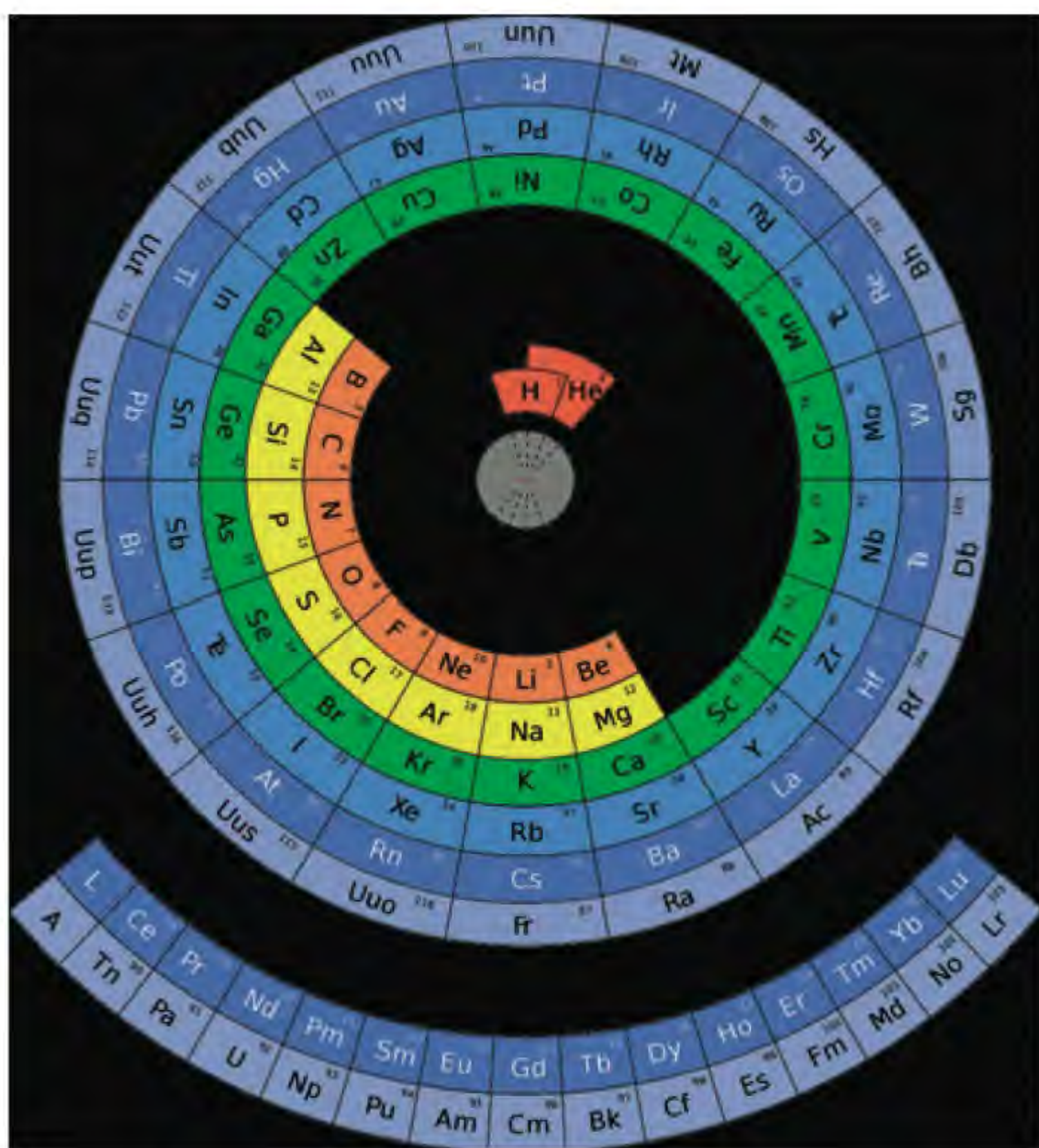
O desenho original de Fraunhofer, de 1814, mostrando as linhas escuras de absorção no espectro de emissão do Sol. A parte de cima da figura mostra o brilho do Sol em diferentes cores.

A busca de novos elementos originários do sol não terminou com o hélio. Na época do trabalho de Janssen, os cientistas também detectaram uma linha verde brilhante no espectro da coroa solar. Eles desconheciam a identidade do elemento responsável pela linha, e chamaram-no de coronium porque só foi encontrado na coroa solar. Nos anos seguintes, mais linhas misteriosas foram encontradas na coroa solar. O problema do coronium revelou-se muito mais difícil de resolver do que o caso do hélio porque não foram encontradas semelhanças com as linhas de emissão dos elementos conhecidos. Foi apenas no fim da década de 1930 que o físico sueco Bengt Edlén identificou essas linhas como provenientes de átomos parcialmente ionizados de ferro, níquel e cálcio. A temperaturas muito elevadas (mais de um milhão de graus Celsius), muitos átomos tornam-se ionizados ao perder um ou mais elétrons. Portanto, as linhas misteriosas de emissão provêm dos íons resultantes dos metais e não de um novo elemento. Assim, depois de cerca de 80 anos, o problema do coronium foi finalmente resolvido. Afinal, não existe um elemento coronium!

Durante os eclipses totais do sol, que duram apenas alguns minutos, a coroa solar é visível.

## Pistas químicas

1. Esboce um sistema com dois níveis de energia ($E_1$ e $E_2$) para ilustrar os processos de absorção e de emissão.
2. Explique por que o espectro solar fornece apenas linhas de absorção (as linhas escuras), enquanto o espectro da coroa solar fornece apenas linhas de emissão.
3. Por que é difícil detectar hélio na Terra?
4. Como os cientistas conseguem determinar a abundância dos elementos nas estrelas?
5. Conhecendo a identidade de um íon de um elemento que dê origem a uma linha de emissão da coroa solar, descreva, em termos qualitativos, como você poderia estimar a temperatura da coroa solar.

# 8 Relações periódicas entre os elementos



A Tabela Periódica tem-se apresentado de diversas formas desde os dias de Mendeleev. Nesta versão circular, à medida que nos deslocamos em direção ao centro, o tamanho atômico diminui.

## Neste capítulo

- Começamos pelo desenvolvimento da Tabela Periódica e pelas contribuições feitas pelos cientistas do século XIX, particularmente por Mendeleev. (**8.1**)
- Vemos que a configuração eletrônica é a forma lógica de construir a Tabela Periódica, o que explica algumas das anomalias precoces. Também vamos aprender as regras para escrever as configurações eletrônicas dos cátions e dos ânions. (**8.2**)
- Depois vamos examinar as tendências periódicas nas propriedades físicas, como o tamanho dos átomos e dos íons em função da carga nuclear efetiva. (**8.3**)
- Continuamos o nosso estudo das tendências periódicas examinando as propriedades químicas, como a energia de ionização e a afinidade eletrônica. (**8.4** e **8.5**)
- A seguir aplicamos os conhecimentos adquiridos no capítulo para estudar sistematicamente as propriedades dos elementos representativos como grupos individuais e também em um determinado período. (**8.6**)

Muitas das propriedades químicas dos elementos podem ser compreendidas em termos das suas configurações eletrônicas. Como os elétrons preenchem os orbitais atômicos de uma forma bastante regular, não é de surpreender que os elementos com configurações eletrônicas semelhantes, como o sódio e o potássio, se comportem de modo semelhante em muitos aspectos e que, em geral, as propriedades dos elementos apresentem tendências observáveis. Os químicos do século XIX reconheceram as tendências periódicas nas propriedades físicas e químicas dos elementos muito antes do aparecimento da teoria quântica. Embora eles não tivessem conhecimento da existência dos elétrons e dos prótons, os seus esforços para sistematizar a química dos elementos foram excepcionalmente bem-sucedidos. As suas principais fontes de informação eram as massas atômicas dos elementos e outras propriedades físicas e químicas conhecidas.

## 8.1 Desenvolvimento da Tabela Periódica

No século XIX, quando os químicos tinham apenas uma vaga ideia sobre os átomos e as moléculas e não sabiam da existência dos elétrons e dos prótons, eles criaram a Tabela Periódica usando o conhecimento das massas atômicas. Medições rigorosas das massas atômicas de muitos elementos já tinham sido feitas. Ordenar os elementos de acordo com as suas massas atômicas em uma Tabela Periódica parecia-lhes lógico, já que eles achavam que o comportamento químico devia estar relacionado de qualquer maneira com a massa atômica.

Em 1864, o químico inglês John Newlands[1] reparou que, quando os elementos eram colocados em ordem das massas atômicas, cada elemento tinha propriedades semelhantes com o oitavo elemento seguinte. Newlands referiu-se a esta estranha relação como a *lei das oitavas*. Contudo, esta "lei" tornou-se inadequada para os elementos a partir do cálcio, e o trabalho de Newlands não foi aceito pela comunidade científica.

Em 1869, o químico russo Dmitri Mendeleev[2] e o químico alemão Lothar Meyer[3] apresentaram, de forma independente, uma tabulação muito mais extensa dos elementos baseada no reaparecimento regular das propriedades. O sistema de classificação de Mendeleev foi um grande avanço em relação ao de Newlands por duas razões. Primeiro, ele agrupava os elementos de uma forma mais rigorosa, de acordo com as suas propriedades. Igualmente importante, ele permitiu prever as propriedades de vários elementos que ainda não tinham sido descobertos. Por exemplo, Mendeleev propôs a existência de um elemento desconhecido, ao qual chamou eka-alumínio, e previu várias das suas propriedades. (*Eka* é uma palavra do sânscrito que significa "primeiro"; assim, o eka-alumínio seria o primeiro elemento abaixo do alumínio no mesmo grupo.) Quatro anos mais tarde, quando o gálio foi descoberto, as suas propriedades estavam de acordo com as propriedades previstas para o eka-alumínio:

| | **Eka-alumínio (Ea)** | **Gálio (Ga)** |
|---|---|---|
| Massa atômica | 68 u | 69,9 u |
| Ponto de fusão | Baixo | 29,78°C |
| Densidade | 5,9 g/cm$^3$ | 5,94 g/cm$^3$ |
| Fórmula do óxido | $Ea_2O_3$ | $Ga_2O_3$ |

O gálio funde-se na mão de uma pessoa (a temperatura corporal é de cerca de 37°C).

[1] John Alexander Reina Newlands (1838-1898). Químico inglês. O trabalho de Newlands foi um passo na direção certa na classificação dos elementos. Infelizmente, devido às suas falhas, Newlands foi muito criticado e até ridicularizado. Em uma reunião perguntaram-lhe se ele tinha examinado os elementos por ordem das suas iniciais! Apesar de tudo, em 1887, Newlands foi honrado pela Sociedade Real de Londres pela sua contribuição.

[2] Dmitri Ivanovich Mendeleev (1836-1907). Químico russo. O seu trabalho na classificação periódica dos elementos é considerado por muitos como o avanço mais significativo da química no século XIX.

[3] Julius Lothar Meyer (1830-1895). Químico alemão. Além da sua contribuição para a Tabela Periódica, Meyer descobriu a afinidade da hemoglobina por oxigênio.

Antiguidade | 1735–1843 | 1894–1918
Idade média –1700 | 1843–1886 | 1923–1961 | 1965–

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1<br>H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2<br>He |
| 3<br>Li | 4<br>Be | | | | | | | | | | | 5<br>B | 6<br>C | 7<br>N | 8<br>O | 9<br>F | 10<br>Ne |
| 11<br>Na | 12<br>Mg | | | | | | | | | | | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P | 16<br>S | 17<br>Cl | 18<br>Ar |
| 19<br>K | 20<br>Ca | 21<br>Sc | 22<br>Ti | 23<br>V | 24<br>Cr | 25<br>Mn | 26<br>Fe | 27<br>Co | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br | 36<br>Kr |
| 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y | 40<br>Zr | 41<br>Nb | 42<br>Mo | 43<br>Tc | 44<br>Ru | 45<br>Rh | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I | 54<br>Xe |
| 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57<br>La | 72<br>Hf | 73<br>Ta | 74<br>W | 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb | 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At | 86<br>Rn |
| 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89<br>Ac | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg | 112<br>Cn | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58<br>Ce | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er | 69<br>Tm | 70<br>Yb | 71<br>Lu |
| 90<br>Th | 91<br>Pa | 92<br>U | 93<br>Np | 94<br>Pu | 95<br>Am | 96<br>Cm | 97<br>Bk | 98<br>Cf | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |

**Figura 8.1** Tabela cronológica da descoberta dos elementos. Até agora, foram identificados 118 elementos.

O Apêndice 1 explica os nomes e os símbolos dos elementos.

A Tabela Periódica de Mendeleev incluía 66 elementos conhecidos. Em 1900, 30 haviam sido adicionados à lista, preenchendo alguns espaços vazios. A Figura 8.1 ilustra a cronologia da descoberta dos elementos.

Embora esta Tabela Periódica fosse um sucesso reconhecido, as versões iniciais continham inconsistências gritantes. Por exemplo, a massa atômica do argônio (39,95 u) é maior do que a do potássio (39,10 u). Se os elementos estivessem organizados meramente de acordo com as massas atômicas crescentes, o argônio deveria aparecer na posição ocupada pelo potássio na Tabela Periódica moderna. Mas nenhum químico colocaria o argônio, um gás inerte, no mesmo grupo do lítio e do sódio, dois metais muito reativos. Esta e outras discrepâncias sugeriam que deveria haver outra propriedade fundamental que não a massa atômica como base para a periodicidade. Verificou-se que esta propriedade estava associada ao número atômico, um conceito desconhecido de Mendeleev e dos seus contemporâneos.

Usando os resultados de experiências de difração de partículas $\alpha$ (ver Seção 2.2), Rutherford fez uma estimativa do número de cargas positivas no núcleo de alguns elementos, mas durante muitos anos não se deu importância ao significado destes números. Em 1913, um jovem físico inglês, Henry Moseley,[4] descobriu uma correlação entre o que ele chamou *número atômico* e a frequência de raios X gerados bombardeando o elemento com elétrons de energia elevada.

[4] Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887-1915). Físico inglês. Moseley descobriu a relação entre os espectros de raios X e o número atômico. Oficial dos Engenheiros Reais, Moseley foi morto em ação aos 28 anos na campanha inglesa em Gallipoli, Turquia.

Moseley verificou que as frequências dos raios X emitidos pelos elementos podiam ser correlacionadas pela equação

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \tag{8.1}$$

onde $\nu$ é a frequência dos raios X emitidos e $a$ e $b$ são constantes, que são as mesmas para todos os elementos. Assim, a partir da raiz quadrada da frequência medida dos raios X, podemos determinar o número atômico dos elementos.

Com algumas exceções, Moseley verificou que o número atômico aumenta na mesma ordem que a massa atômica. Por exemplo, o cálcio é o vigésimo elemento na ordem crescente de massas atômicas e tem número atômico 20. As discrepâncias que tinham intrigado anteriormente os cientistas agora faziam sentido. O número atômico do argônio é 18 e o do potássio, 19 logo, o potássio deve vir depois do argônio na Tabela Periódica.

Uma Tabela Periódica moderna em geral mostra o número atômico junto com o símbolo do elemento. Como já sabemos, o número atômico também indica o número de elétrons nos átomos de um elemento. As configurações eletrônicas dos elementos ajudam a explicar a repetição das propriedades físicas e químicas. A importância e a utilidade da Tabela Periódica estão no fato de podermos usar o nosso conhecimento das propriedades gerais e das tendências em um grupo ou período para prever com considerável precisão as propriedades de um dado elemento, mesmo que esse elemento seja pouco familiar.

## 8.2 Classificação periódica dos elementos

A Figura 8.2 mostra a Tabela Periódica junto com as configurações eletrônicas das camadas externas no estado fundamental dos elementos. (As configurações

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 **H** $1s^1$ | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 **He** $1s^2$ |
| 2 | 3 **Li** $2s^1$ | 4 **Be** $2s^2$ | | | | | | | | | | | 5 **B** $2s^22p^1$ | 6 **C** $2s^22p^2$ | 7 **N** $2s^22p^3$ | 8 **O** $2s^22p^4$ | 9 **F** $2s^22p^5$ | 10 **Ne** $2s^22p^6$ |
| 3 | 11 **Na** $3s^1$ | 12 **Mg** $3s^2$ | | | | | | | | | | | 13 **Al** $3s^23p^1$ | 14 **Si** $3s^23p^2$ | 15 **P** $3s^23p^3$ | 16 **S** $3s^23p^4$ | 17 **Cl** $3s^23p^5$ | 18 **Ar** $3s^23p^6$ |
| 4 | 19 **K** $4s^1$ | 20 **Ca** $4s^2$ | 21 **Sc** $4s^23d^1$ | 22 **Ti** $4s^23d^2$ | 23 **V** $4s^23d^3$ | 24 **Cr** $4s^13d^5$ | 25 **Mn** $4s^23d^5$ | 26 **Fe** $4s^23d^6$ | 27 **Co** $4s^23d^7$ | 28 **Ni** $4s^23d^8$ | 29 **Cu** $4s^13d^{10}$ | 30 **Zn** $4s^23d^{10}$ | 31 **Ga** $4s^24p^1$ | 32 **Ge** $4s^24p^2$ | 33 **As** $4s^24p^3$ | 34 **Se** $4s^24p^4$ | 35 **Br** $4s^24p^5$ | 36 **Kr** $4s^24p^6$ |
| 5 | 37 **Rb** $5s^1$ | 38 **Sr** $5s^2$ | 39 **Y** $5s^24d^1$ | 40 **Zr** $5s^24d^2$ | 41 **Nb** $5s^14d^4$ | 42 **Mo** $5s^14d^5$ | 43 **Tc** $5s^24d^5$ | 44 **Ru** $5s^14d^7$ | 45 **Rh** $5s^14d^8$ | 46 **Pd** $4d^{10}$ | 47 **Ag** $5s^14d^{10}$ | 48 **Cd** $5s^24d^{10}$ | 49 **In** $5s^25p^1$ | 50 **Sn** $5s^25p^2$ | 51 **Sb** $5s^25p^3$ | 52 **Te** $5s^25p^4$ | 53 **I** $5s^25p^5$ | 54 **Xe** $5s^25p^6$ |
| 6 | 55 **Cs** $6s^1$ | 56 **Ba** $6s^2$ | 57 **La** $6s^25d^1$ | 72 **Hf** $6s^25d^2$ | 73 **Ta** $6s^25d^3$ | 74 **W** $6s^25d^4$ | 75 **Re** $6s^25d^5$ | 76 **Os** $6s^25d^6$ | 77 **Ir** $6s^25d^7$ | 78 **Pt** $6s^15d^9$ | 79 **Au** $6s^15d^{10}$ | 80 **Hg** $6s^25d^{10}$ | 81 **Tl** $6s^26p^1$ | 82 **Pb** $6s^26p^2$ | 83 **Bi** $6s^26p^3$ | 84 **Po** $6s^26p^4$ | 85 **At** $6s^26p^5$ | 86 **Rn** $6s^26p^6$ |
| 7 | 87 **Fr** $7s^1$ | 88 **Ra** $7s^2$ | 89 **Ac** $7s^26d^1$ | 104 **Rf** $7s^26d^2$ | 105 **Db** $7s^26d^3$ | 106 **Sg** $7s^26d^4$ | 107 **Bh** $7s^26d^5$ | 108 **Hs** $7s^26d^6$ | 109 **Mt** $7s^26d^7$ | 110 **Ds** $7s^26d^8$ | 111 **Rg** $7s^26d^9$ | 112 **Cn** $7s^26d^{10}$ | 113 $7s^27p^1$ | 114 $7s^27p^2$ | 115 $7s^27p^3$ | 116 $7s^27p^4$ | 117 $7s^27p^5$ | 118 $7s^27p^6$ |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58 **Ce** $6s^24f^15d^1$ | 59 **Pr** $6s^24f^3$ | 60 **Nd** $6s^24f^4$ | 61 **Pm** $6s^24f^5$ | 62 **Sm** $6s^24f^6$ | 63 **Eu** $6s^24f^7$ | 64 **Gd** $6s^24f^75d^1$ | 65 **Tb** $6s^24f^9$ | 66 **Dy** $6s^24f^{10}$ | 67 **Ho** $6s^24f^{11}$ | 68 **Er** $6s^24f^{12}$ | 69 **Tm** $6s^24f^{13}$ | 70 **Yb** $6s^24f^{14}$ | 71 **Lu** $6s^24f^{14}5d^1$ |
| 90 **Th** $7s^26d^2$ | 91 **Pa** $7s^25f^26d^1$ | 92 **U** $7s^25f^36d^1$ | 93 **Np** $7s^25f^46d^1$ | 94 **Pu** $7s^25f^6$ | 95 **Am** $7s^25f^7$ | 96 **Cm** $7s^25f^76d^1$ | 97 **Bk** $7s^25f^9$ | 98 **Cf** $7s^25f^{10}$ | 99 **Es** $7s^25f^{11}$ | 100 **Fm** $7s^25f^{12}$ | 101 **Md** $7s^25f^{13}$ | 102 **No** $7s^25f^{14}$ | 103 **Lr** $7s^25f^{14}6d^1$ |

**Figura 8.2** Configurações eletrônicas no estado fundamental dos elementos. Para simplificar, são indicadas apenas as configurações eletrônicas das camadas externas.

eletrônicas dos elementos também são dadas na Tabela 7.3). Começando com o hidrogênio, vemos que as subcamadas são preenchidas pela ordem indicada na Figura 7.24. Conforme o tipo de subcamada preenchida, os elementos podem ser divididos em categorias – os elementos representativos, os gases nobres, os elementos de transição (ou metais de transição), os lantanídeos e os actinídeos. Os ***elementos representativos*** (também chamados de *elementos do grupo principal*) são *os elementos dos Grupos 1, 2 e 13 a 17, em que todos têm subcamadas s ou p com o número quântico principal mais alto parcialmente preenchidas.* Com exceção do hélio, os *gases nobres* (os elementos do Grupo 18) têm todos a subcamada *p* totalmente preenchida. (As configurações eletrônicas são $1s^2$ para o hélio e $ns^2\ np^6$ para os outros gases nobres, onde *n* é o número quântico principal da camada mais exterior.)

Os metais de transição são os elementos dos Grupos 3 a 12, que têm subcamadas *d* parcialmente preenchidas ou que facilmente produzem cátions com subcamadas *d* parcialmente preenchidas. (Estes metais são por vezes referidos como elementos de transição do bloco *d*.) A numeração dos elementos de transição na Tabela Periódica mostra a correspondência entre a configuração dos elétrons exteriores destes elementos e a dos elementos representativos. Por exemplo, o escândio e o gálio têm ambos três elétrons externos. Contudo, como estão em tipos de orbitais atômicos diferentes, estão em grupos diferentes (3 e 13). Os metais ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) não se encaixam nesta classificação e são colocados nos Grupos 8, 9 e 10, respectivamente. Os elementos do Grupo 12, Zn, Cd e Hg, não são nem elementos representativos, nem metais de transição. Não há um nome especial para este grupo de metais. Note que a designação de Grupos A e B não é universal. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomenda a numeração sequencial de 1 a 18 (ver Figura 8.2).

Os lantanídeos e os actinídeos são, por vezes, chamados elementos de transição do bloco *f* pois têm subcamadas *f* parcialmente preenchidas. A Figura 8.3 distingue os grupos de elementos aqui discutidos.

Para os elementos representativos, os elétrons de valência são simplesmente os elétrons no nível principal *n* de energia mais alta.

A reatividade química dos elementos é, em grande parte, determinada pelos ***elétrons de valência***, que são os *elétrons mais periféricos.* Para os elementos representativos, os elétrons de valência são os da camada *n* ocupada mais alta. *Todos os elétrons de um átomo que não são os de valência são referidos como* ***elétrons do núcleo.*** Olhando novamente para as configurações eletrônicas dos elementos representativos, surge um padrão claro: todos os elementos de um determinado grupo têm o mesmo número e tipo de elétrons de valência. A semelhança de configuração dos elétrons de valência é o que faz os elementos do mesmo grupo se assemelharem uns aos outros no seu comportamento químico. Por exemplo, os metais alcalinos (os elementos do Grupo 1) têm a configuração para os elétrons de valência $ns^1$ (Tabela 8.1) e todos tendem a perder um elétron para formar os cátions monopositivos. Da mesma forma, os metais alcalino-terrosos (elementos do Grupo 2) têm a configuração do elétron de valência $ns^2$, e todos tendem a perder dois elétrons para formar cátions bipositivos. Devemos ter cuidado, no entanto, na previsão das propriedades dos elementos se nos basearmos apenas no fato de eles fazerem "parte do clube". Por exemplo, os elementos do Grupo 14 têm todos a mesma configuração para os elétrons de valência $ns^2np^2$, mas há uma variação notável nas propriedades químicas dos elementos: o carbono é um não metal, o silício e o germânio são semimetais, e o estanho e o chumbo são metais.

**Tabela 8.1** Configuração eletrônica dos elementos do Grupo 1 e do Grupo 2

| Grupo 1 | Grupo 2 |
|---|---|
| Li $[He]2s^1$ | Be $[He]1s^2$ |
| Na $[Ne]3s^1$ | Mg $[Ne]3s^2$ |
| K $[Ar]4s^1$ | Ca $[Ar]4s^2$ |
| Rb $[Kr]5s^1$ | Sr $[Kr]5s^2$ |
| Cs $[Xe]6s^1$ | Ba $[Xe]6s^2$ |
| Fr $[Rn]7s^1$ | Ra $[Rn]7s^2$ |

Considerados como um grupo, os gases nobres comportam-se de modo muito semelhante. O hélio e o neônio são quimicamente inertes e há poucos exemplos de compostos formados por outros gases nobres. Esta falta de reatividade química deve-se ao preenchimento completo das subcamadas *ns* e *np*, condição que está geralmente correlacionada com uma grande estabilidade. Embora a configuração eletrônica das camadas exteriores dos elementos de transição não seja sempre a mesma dentro do grupo e não haja um padrão regular na varia-

Elementos representativos
Gases nobres
Metais de transição
Zinco Cádmio Mercúrio
Lantanídeos
Actinídeos

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

**Figura 8.3** A classificação dos elementos. Repare que os elementos do Grupo 12 são muitas vezes classificados como metais de transição, embora não apresentem as características dos metais de transição.

ção da configuração eletrônica de um metal para o seguinte no mesmo período, todos os metais de transição compartilham muitas características que os distinguem dos outros elementos. A razão é que estes metais têm uma subcamada *d* parcialmente preenchida. Do mesmo modo, os lantanídeos (e os actinídeos) assemelham-se uns aos outros porque têm subcamadas *f* parcialmente preenchidas.

## Exemplo 8.1

Um átomo de um certo elemento tem 15 elétrons. Sem consultar a Tabela Periódica, responda as seguintes questões: (a) Qual é a configuração eletrônica no estado fundamental deste elemento? (b) Como este elemento deverá ser classificado? (c) O elemento é diamagnético ou paramagnético?

***Estratégia*** (a) Retomamos o princípio do preenchimento discutido na Seção 7.9 e começamos a escrever a configuração eletrônica com o número quântico principal $n = 1$ e continuamos aumentando até que todos os elétrons estejam distribuídos. (b) Quais são as características da configuração eletrônica dos elementos representativos? Dos elementos de transição? Dos gases nobres? (c) Examine o esquema de emparelhamento dos elétrons da camada mais externa. O que determina se um elemento é diamagnético ou paramagnético?

***Resolução*** (a) Sabemos que para $n = 1$ temos um orbital 1*s* (2 elétrons); para $n = 2$ temos um orbital 2*s* (2 elétrons) e três orbitais 2*p* (6 elétrons); para $n = 3$ temos um orbital 3*s* (2 elétrons). O número de elétrons que falta é $15 - 12 = 3$ e estes três elétrons são colocados nos orbitais 3*p*. A configuração eletrônica é $1s^22s^22p^63s^23p^3$.

(*Continua*)

(*Continuação*)

(b) Como a subcamada $3p$ não está completamente preenchida, este é um elemento representativo. Com base nas informações dadas, não é possível dizer se é um metal, um não metal ou um semimetal.
(c) De acordo com a regra de Hund, os três elétrons nos orbitais $3p$ têm spins paralelos (três elétrons desemparelhados). Portanto, o elemento é paramagnético.

***Verificação*** Para (b), repare que um metal de transição tem uma subcamada $d$ parcialmente preenchida e um gás nobre tem a camada externa completamente preenchida. Para (c), lembre-se de que se o átomo contém um número ímpar de elétrons, então o elemento tem de ser paramagnético.

Problema semelhante: 8.20.

***Exercício*** Um átomo de um certo elemento tem 20 elétrons. (a) Escreva a configuração eletrônica no estado fundamental do elemento, (b) classifique o elemento, (c) determine se o elemento é diamagnético ou paramagnético.

## Representando os elementos livres nas equações químicas

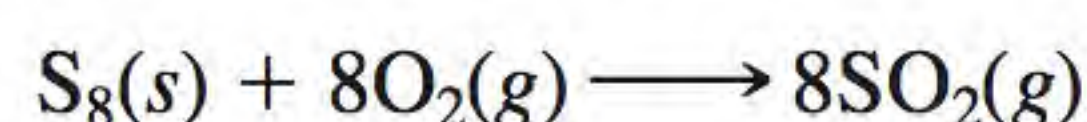
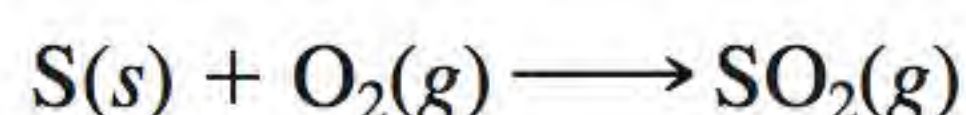
Tendo classificado os elementos de acordo com a sua configuração eletrônica no estado fundamental, agora podemos ver como os químicos representam os metais, os semimetais e os não metais como elementos livres em equações químicas. Visto que os metais não existem como unidades moleculares discretas, nas equações químicas usamos sempre as suas fórmulas empíricas. As fórmulas empíricas são iguais aos símbolos que representam os elementos. Por exemplo, a fórmula empírica do ferro é Fe, o mesmo que o símbolo do elemento.

Para os não metais, não há uma regra única. O carbono, por exemplo, existe como uma extensa rede tridimensional de átomos e, por isso, usamos a sua fórmula empírica (C) para representar o carbono elementar nas equações químicas. Mas o hidrogênio, o nitrogênio, o oxigênio e os halogênios existem como moléculas diatômicas e, portanto, usamos as suas fórmulas moleculares ($H_2$, $N_2$, $O_2$, $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$) nas equações. A forma estável do fósforo é molecular ($P_4$) e, por isso, usamos $P_4$. Para o enxofre, os químicos usam muitas vezes a fórmula empírica (S) nas equações químicas, em vez de $S_8$, que é a forma estável. Assim, em vez de escrever a equação de combustão do enxofre como

Repare que estas duas equações para a combustão do enxofre têm estequiometrias idênticas. Esta correspondência não deve nos surpreender, pois ambas as equações descrevem o mesmo sistema químico. Em ambos os casos, um certo número de átomos de enxofre reage com o dobro desse número de átomos de oxigênio.

$$S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$$

normalmente escrevemos

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Todos os gases nobres são espécies monoatômicas; assim, usamos os seus símbolos: He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn. Os semimetais, tal como os metais, têm redes tridimensionais complexas e também os representamos com as suas fórmulas empíricas, isto é, os seus símbolos: B, Si, Ge e assim por diante.

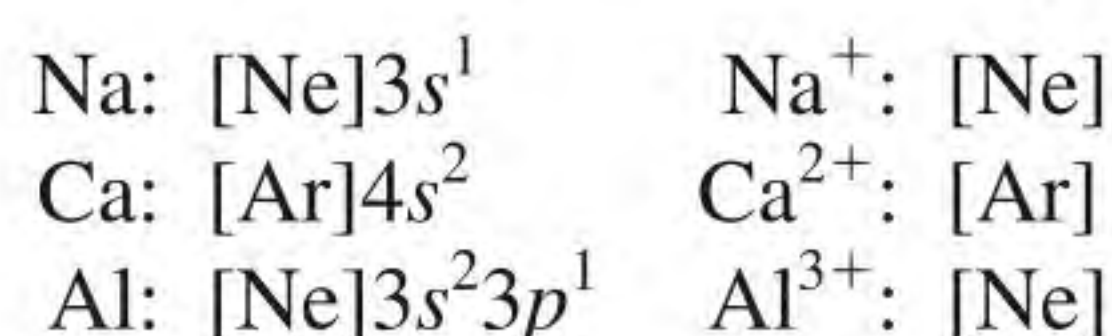
## Configurações eletrônicas dos cátions e dos ânions

Como muitos compostos iônicos são constituídos por ânions e cátions monoatômicos, é útil saber como escrever as configurações eletrônicas destas espécies iônicas. Tal como para os átomos neutros, usamos o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund para escrever as configurações eletrônicas nos estados fundamentais dos cátions e dos ânions. Para a discussão, agruparemos os íons em duas categorias.

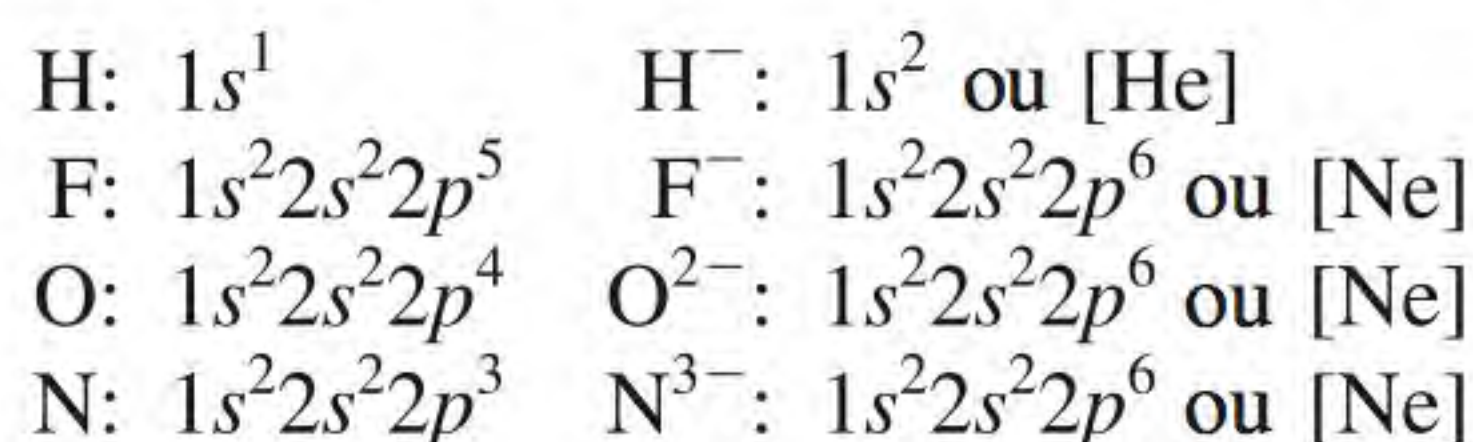
### Íons derivados dos elementos representativos

Os íons formados a partir dos átomos da maior parte dos elementos representativos têm a configuração eletrônica de gás nobre $ns^2np^6$ na camada exterior. Na formação de um cátion a partir do átomo de um elemento representativo, um ou

mais elétrons são removidos da camada *n* mais alta ocupada. As configurações eletrônicas de alguns átomos e dos seus cátions correspondentes são as seguintes:

$$\begin{array}{rlrl} \text{Na:} & [\text{Ne}]3s^1 & \text{Na}^+\text{:} & [\text{Ne}] \\ \text{Ca:} & [\text{Ar}]4s^2 & \text{Ca}^{2+}\text{:} & [\text{Ar}] \\ \text{Al:} & [\text{Ne}]3s^23p^1 & \text{Al}^{3+}\text{:} & [\text{Ne}] \end{array}$$

Repare que cada íon tem uma configuração estável de gás nobre.

Na formação de um ânion, são acrescentados um ou mais elétrons à camada *n* mais alta parcialmente preenchida. Considere os seguintes exemplos:

$$\begin{array}{rlrl} \text{H:} & 1s^1 & \text{H}^-\text{:} & 1s^2 \text{ ou } [\text{He}] \\ \text{F:} & 1s^22s^22p^5 & \text{F}^-\text{:} & 1s^22s^22p^6 \text{ ou } [\text{Ne}] \\ \text{O:} & 1s^22s^22p^4 & \text{O}^{2-}\text{:} & 1s^22s^22p^6 \text{ ou } [\text{Ne}] \\ \text{N:} & 1s^22s^22p^3 & \text{N}^{3-}\text{:} & 1s^22s^22p^6 \text{ ou } [\text{Ne}] \end{array}$$

Todos estes ânions também têm a configuração estável de gás nobre. Repare que $F^-$, $Na^+$ e Ne (e $Al^{3+}$, $O^{2-}$ e $N^{3-}$) têm todos a mesma configuração eletrônica. Diz-se que eles são ***isoeletrônicos*** porque *têm o mesmo número de elétrons e, por isso, a mesma configuração eletrônica no estado fundamental.* Assim, o $H^-$ e o He também são isoeletrônicos.

### Cátions derivados de metais de transição

Na Seção 7.9 vimos que nos metais de transição da primeira fila (Sc a Cu), o orbital 4*s* é sempre preenchido antes dos orbitais 3*d*. Considere o manganês, cuja configuração eletrônica é $[Ar]4s^23d^5$. Quando se forma o íon $Mn^{2+}$, podemos esperar que os dois elétrons removidos são dos orbitais 3*d* para dar $[Ar]4s^23d^3$. Na realidade, a configuração eletrônica do $Mn^{2+}$ é $[Ar]\ 3d^5$! A razão disso é que as interações elétron-elétron e elétron-núcleo em um átomo neutro podem ser bastante diferentes das do seu íon. Assim, enquanto o orbital 4*s* é sempre preenchido antes do orbital 3*d* no Mn, os elétrons são removidos do orbital 4*s* para formar o íon $Mn^{2+}$ porque nos íons dos metais de transição os orbitais 3*d* são mais estáveis do que o orbital 4*s*. Por isso, quando se forma um cátion a partir de um átomo de um metal de transição, os elétrons são sempre removidos primeiro do orbital *ns* e depois dos orbitais $(n - 1)d$.

Note que a ordem de preenchimento dos elétrons não determina ou prevê a ordem de remoção dos elétrons nos metais de transição. Para estes metais, os elétrons *ns* são removidos antes dos elétrons $(n - 1)d$.

Lembre-se de que a maior parte dos metais de transição pode formar mais de um cátion e frequentemente estes cátions não são isoeletrônicos com o gás nobre precedente.

#### Revisão de conceitos

Identifique os elementos que correspondem às seguintes descrições: (a) um íon de metal alcalino-terroso que é isoeletrônico com Kr. (b) Um ânion com uma carga de $-3$ que é isoeletrônico com $K^+$. (c) Um íon com uma carga $+2$ que é isoeletrônico com $Co^{3+}$.

## 8.3 Variação periódica das propriedades físicas

Como vimos, as configurações eletrônicas dos elementos apresentam uma variação periódica à medida que aumenta o número atômico. Consequentemente, há também variações periódicas no comportamento físico e químico. Nesta seção e nas duas seguintes, examinaremos algumas propriedades físicas dos elementos que estão no mesmo grupo ou período e outras propriedades que influenciam o comportamento químico dos elementos. Primeiro, olhamos para o conceito de carga nuclear efetiva, que tem um efeito direto em muitas propriedades atômicas.

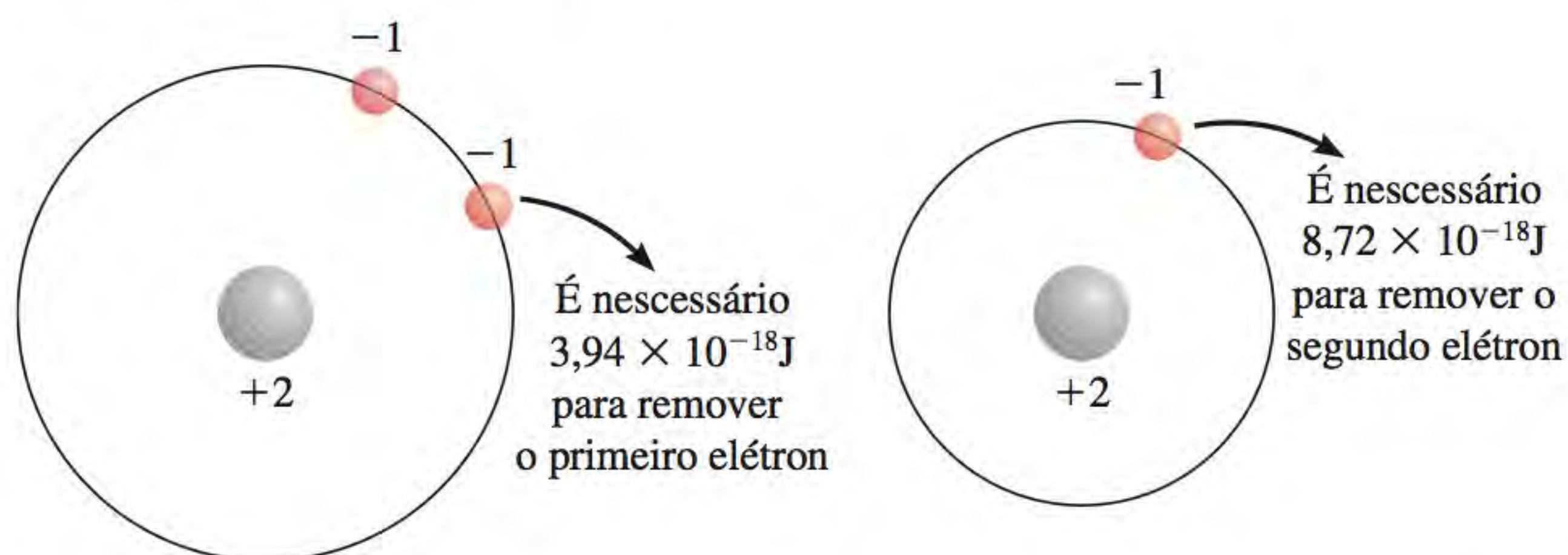
## Carga nuclear efetiva

No Capítulo 7 discutimos o efeito de blindagem que os elétrons próximos do núcleo exercem nos elétrons das camadas exteriores em átomos com muitos elétrons. A presença de outros elétrons em um átomo reduz a atração eletrostática entre um dado elétron e os prótons com carga positiva dos núcleos. A ***carga nuclear efetiva*** **($Z_{ef}$)** *é a carga nuclear sentida por um elétron quando a carga nuclear real (Z) e os efeitos repulsivos (blindagem) dos outros elétrons são levados em conta.* Genericamente, $Z_{ef}$ é dada por

O aumento da carga nuclear efetiva da esquerda para a direita ao longo de um período e de cima para baixo em um grupo para os elementos representativos.

$$Z_{ef} = Z - \sigma \tag{8.2}$$

onde $\sigma$ (sigma) é chamada a *constante de blindagem*. A constante de blindagem é maior do que zero, mas menor do que Z.

Uma maneira de ilustrar a blindagem dos elétrons é considerar a quantidade de energia necessária para remover os dois elétrons do átomo de hélio. As medições mostram que são necessários $3{,}94 \times 10^{-18}$ J de energia para remover o primeiro elétron e $8{,}72 \times 10^{-18}$ J para remover o segundo elétron. Não há blindagem depois de o primeiro elétron ser removido, assim, o segundo elétron sente todo o efeito da carga nuclear +2.

Como os elétrons internos estão, em média, mais perto do núcleo do que os elétrons de valência, os elétrons próximos do núcleo têm um efeito de blindagem muito maior do que o efeito de blindagem que os elétrons de valência têm uns sobre os outros. Considere os elementos do segundo período, desde o Li ao Ne. Deslocando-nos da esquerda para a direita, vemos que o número de elétrons do núcleo ($1s^2$) permanece constante enquanto a carga nuclear aumenta. No entanto, como o elétron adicionado é um elétron de valência e o efeito de blindagem não se faz sentir entre os elétrons de valência, o resultado da deslocação ao longo de todo o período é uma maior carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons de valência, conforme mostrado a seguir.

Consulte a Figura 7.27 para os gráficos da probabilidade radial dos orbitais 1s e 2s.

| | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Z | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $Z_{ef}$ | 1,28 | 1,91 | 2,42 | 3,14 | 3,83 | 4,45 | 5,10 | 5,76 |

A carga nuclear efetiva também aumenta à medida que nos deslocamos para baixo em um determinado grupo da Tabela Periódica. No entanto, como os elétrons de valência são agora adicionados a camadas crescentes à medida que *n* aumenta, a atração eletrostática entre o núcleo e os elétrons de valência na verdade diminui.

A força de atração entre o núcleo e um determinado elétron é diretamente proporcional à carga nuclear efetiva e inversamente proporcional ao quadrado da distância de separação.

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Z | 3 | 11 | 19 | 37 | 55 |
| $Z_{ef}$ | 1,28 | 2,51 | 3,50 | 4,98 | 6,36 |

## Raio atômico

Algumas propriedades físicas, incluindo densidade, ponto de fusão e ponto de ebulição, estão relacionadas com o tamanho dos átomos, mas é difícil definir o tamanho do átomo. Como vimos no Capítulo 7, a densidade eletrônica estende-se além do núcleo, mas normalmente consideramos como tamanho do átomo o volume que contém cerca de 90% do total de densidade eletrônica em torno do núcleo. Quando temos de ser mais específicos, definimos o tamanho do átomo em termos do ***raio atômico***, que é *metade da distância entre os dois núcleos em dois átomos de metal adjacentes ou em uma molécula diatômica.*

Para átomos ligados de modo a formar uma rede tridimensional estendida, o raio atômico é simplesmente metade da distância entre os núcleos de dois átomos vizinhos [Figura 8.4(a)]. Para os elementos que existem como moléculas diatômicas simples, o raio atômico é metade da distância entre os núcleos dos dois átomos em uma dada molécula [Figura 8.4(b)].

A Figura 8.5 mostra os raios atômicos de vários elementos de acordo com as suas posições na Tabela Periódica e a Figura 8.6 representa a variação dos raios atômicos destes elementos em função dos seus números atômicos. As tendências periódicas são evidentes. Considere os elementos do segundo período. Como a carga nuclear efetiva aumenta da esquerda para a direita, o elétron de valência acrescentado a cada passo é atraído mais fortemente pelo núcleo do que

**Animação**
**Raio atômico e iônico**

(a)

(b)

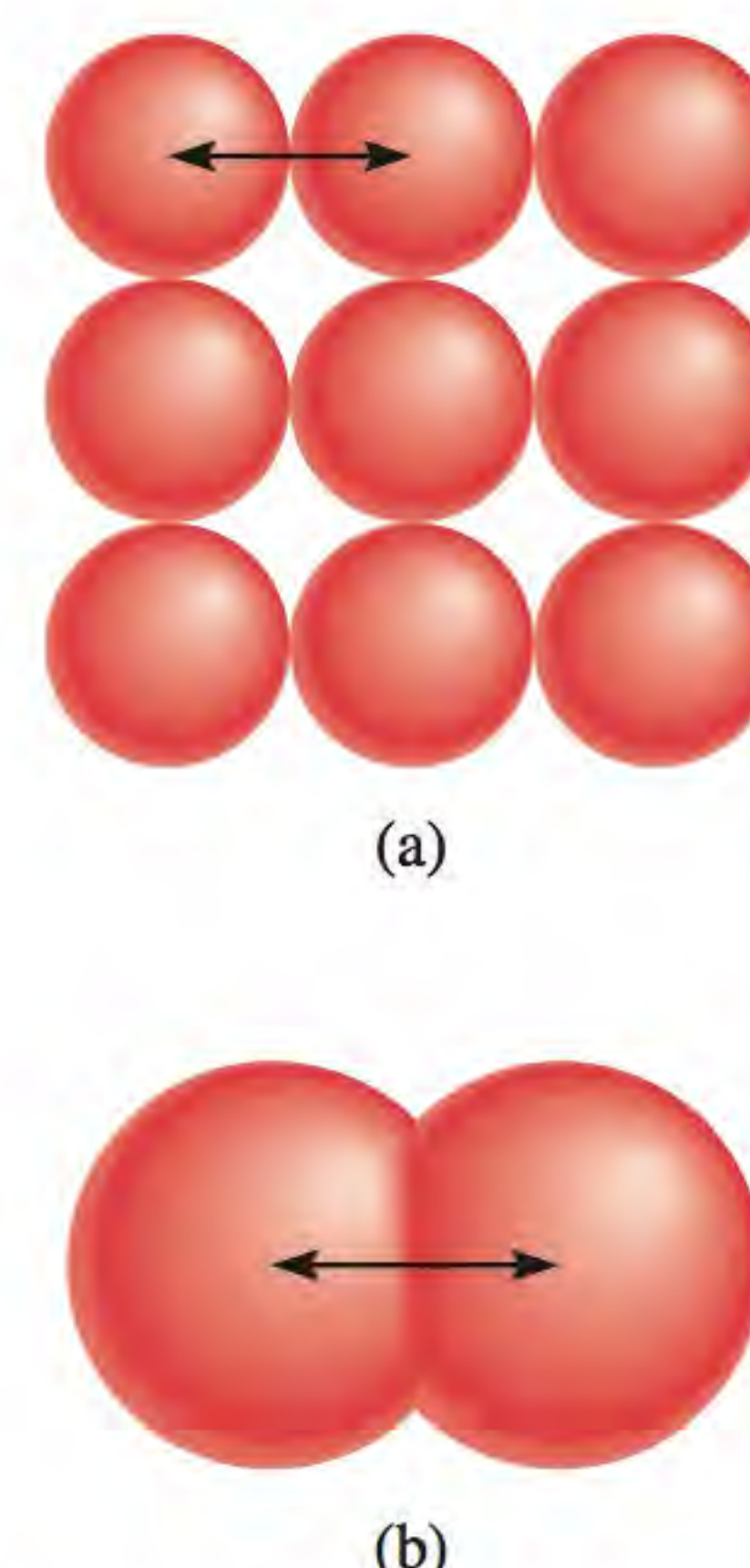



**Figura 8.4** (a) Em metais como o polônio, o raio atômico é definido como metade da distância entre os núcleos de dois átomos adjacentes. (b) Para os elementos que existem como moléculas diatômicas, como o iodo, o raio do átomo é definido como metade da distância entre os centros dos átomos da molécula.

Raio atômico crescente

Raio atômico crescente

| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H 37 | | | | | | | He 31 |
| Li 152 | Be 112 | B 85 | C 77 | N 75 | O 73 | F 72 | Ne 70 |
| Na 186 | Mg 160 | Al 143 | Si 118 | P 110 | S 103 | Cl 99 | Ar 98 |
| K 227 | Ca 197 | Ga 135 | Ge 123 | As 120 | Se 117 | Br 114 | Kr 112 |
| Rb 248 | Sr 215 | In 166 | Sn 140 | Sb 141 | Te 143 | I 133 | Xe 131 |
| Cs 265 | Ba 222 | Tl 171 | Pb 175 | Bi 155 | Po 164 | At 142 | Rn 140 |

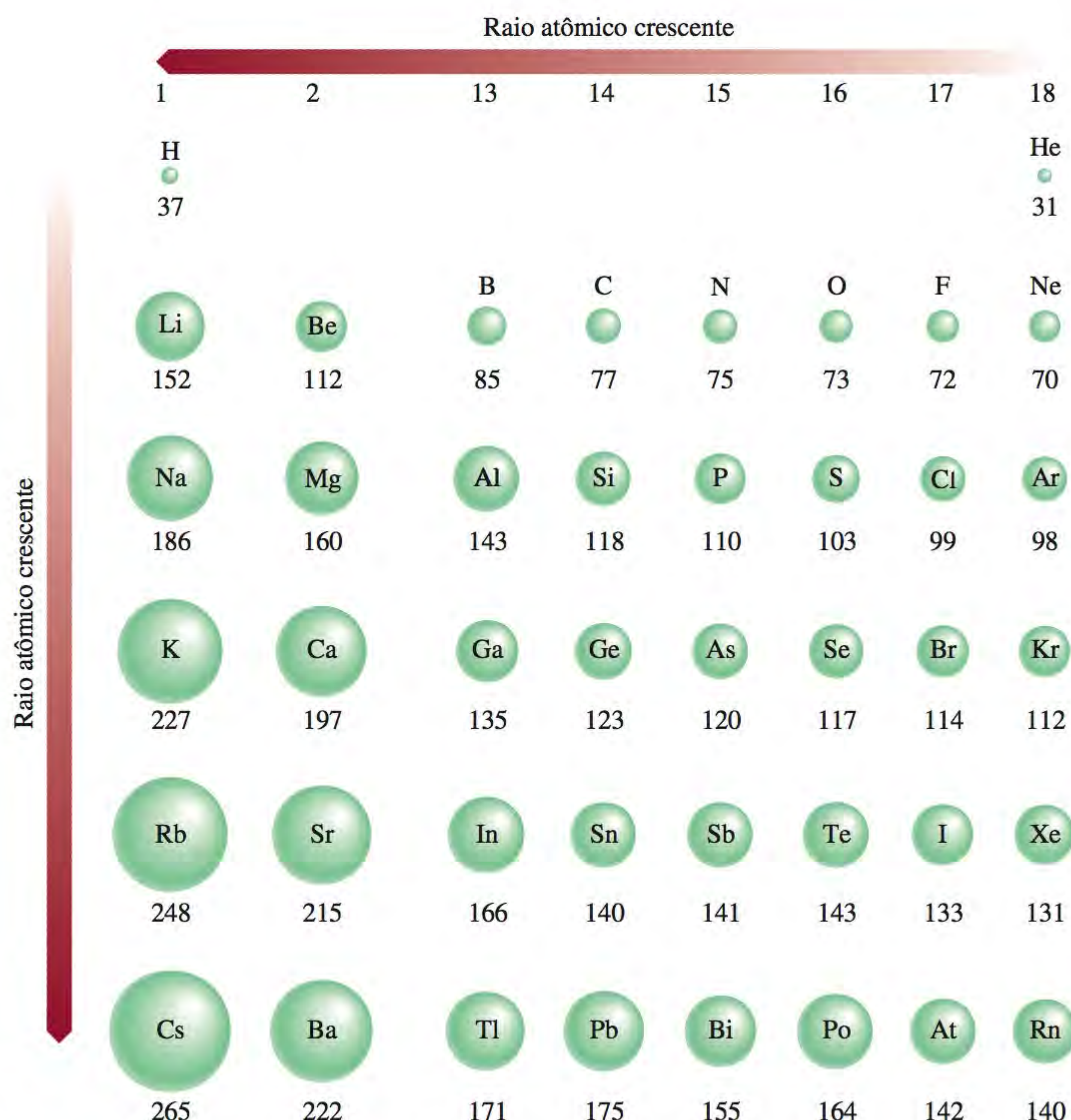



**Figura 8.5** Os raios atômicos (em picômetros) dos elementos representativos de acordo com a sua posição na Tabela Periódica. Repare que não há qualquer concordância geral sobre o tamanho dos raios atômicos. Interessam-nos apenas as tendências dos raios atômicos, não os seus valores precisos.

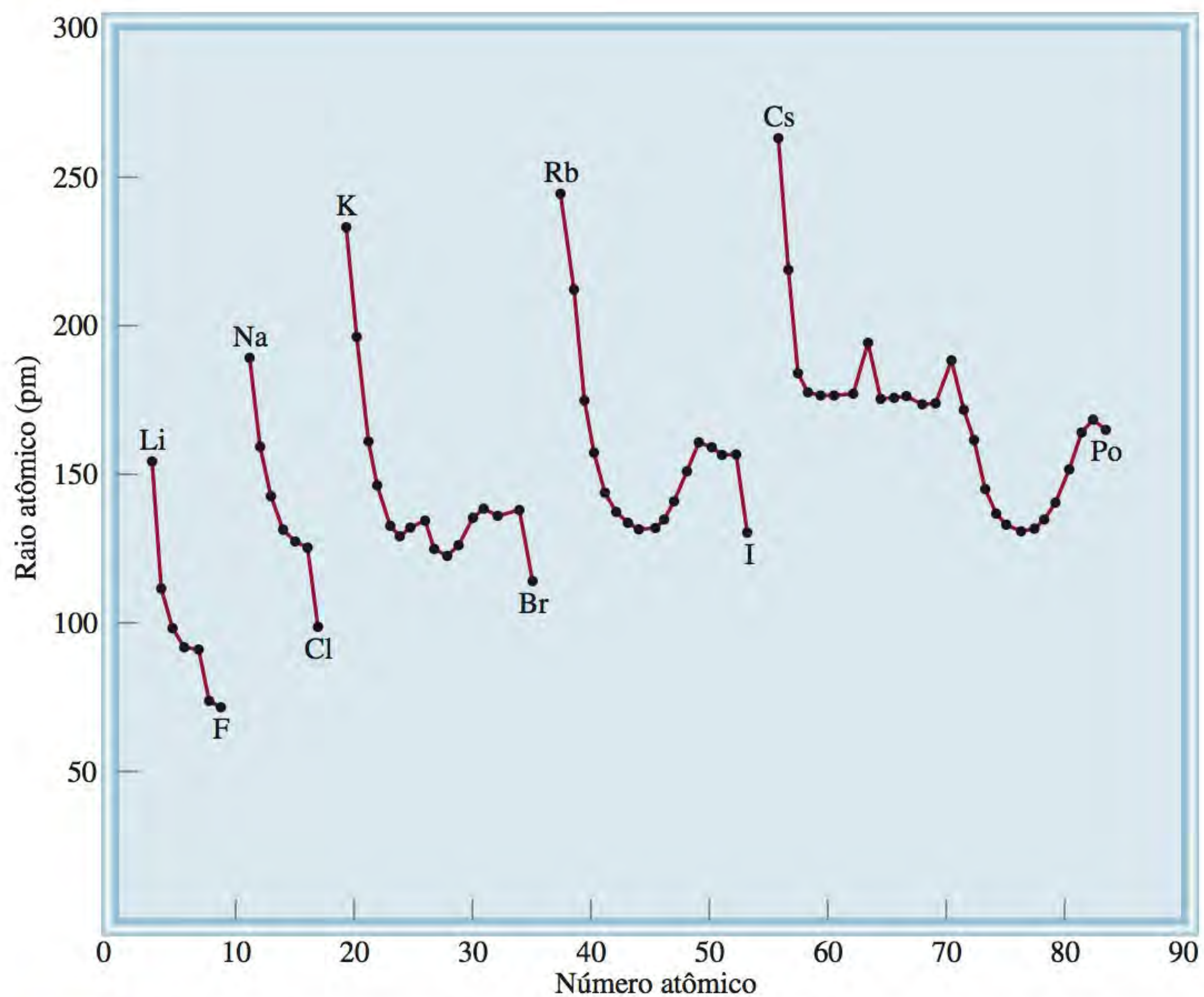
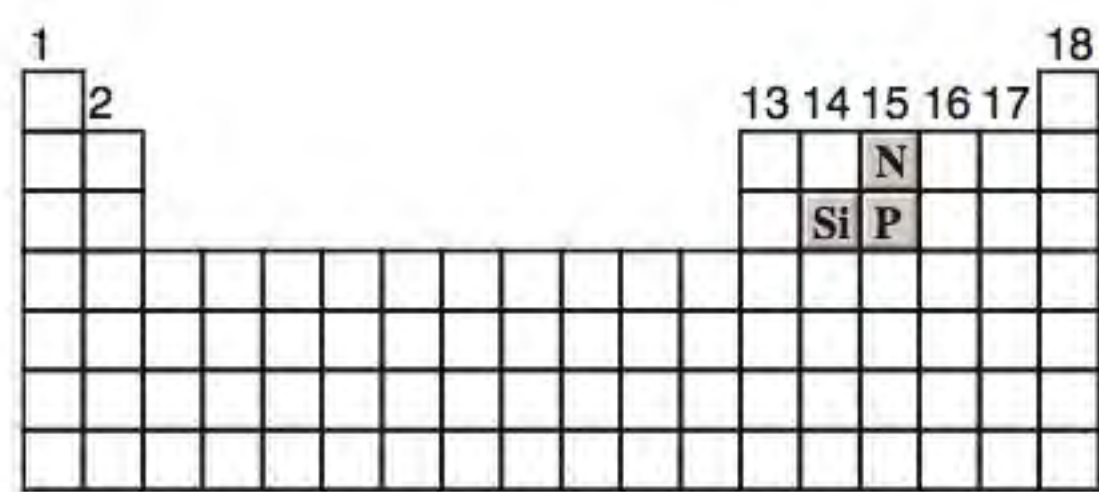



**Figura 8.6** Raio atômico (em picômetros) dos elementos em função dos seus números atômicos.

o anterior. Portanto, espera-se, e constata-se, que o raio atômico diminui do Li para o Ne. Dentro de um grupo verificamos que o raio atômico aumenta com o número atômico. Para os metais alcalinos no Grupo 1, o elétron de valência está em um orbital *ns*. Como o tamanho do orbital aumenta com o número quântico principal *n*, o tamanho do raio atômico aumenta, mesmo que a carga nuclear efetiva também aumente do Li para o Cs.

## Exemplo 8.2

Considere a Tabela Periódica e coloque os seguintes elementos em ordem crescente de raio atômico: P, Si, N.

***Estratégia*** Como o raio atômico varia ao longo de um grupo e em um dado período? Quais dos elementos acima citados estão no mesmo grupo? No mesmo período?

***Resolução*** Na Figura 8.1, vemos que o N e o P estão no mesmo grupo (Grupo 15). Portanto, o raio do N é menor do que o do P (o raio atômico aumenta à medida que descemos no grupo). O Si e o P estão ambos no terceiro período e o Si está à esquerda do P. Logo, o raio do P é menor do que o do Si (o raio atômico diminui conforme nos deslocamos da esquerda para a direita ao longo de um período). Assim, a ordem crescente do raio atômico é $N < P < Si$.

***Exercício*** Coloque os átomos seguintes em ordem decrescente de raio: C, Li, Be.

**Problemas semelhantes: 8.37, 8.38.**

### Revisão de conceitos

Compare a dimensão dos seguintes pares de átomos: (a) Be, Ba; (b) Al, S; (c) $^{12}C$, $^{13}C$.

## Raio iônico

***Raio iônico*** *é o raio de um cátion ou de um ânion*, e pode ser medido por difração de raios X (ver Capítulo 11). O raio iônico afeta as propriedades físicas e químicas de um composto iônico. Por exemplo, a estrutura tridimensional de um composto iônico depende das dimensões relativas dos seus cátions e ânions.

Quando um átomo neutro se converte em um íon, espera-se uma mudança no tamanho. Se o átomo forma um ânion, o seu tamanho (ou raio) aumenta, pois a carga nuclear mantém-se, mas a repulsão resultante do ou dos elétrons adicionais aumenta o domínio da nuvem eletrônica. Por outro lado, a remoção de um ou mais elétrons de um átomo reduz a repulsão elétron-elétron, mas a carga nuclear mantém-se, logo, a nuvem eletrônica diminui e o cátion é menor do que o átomo. A Figura 8.7 mostra as variações de tamanho que resultam quando os metais alcalinos são convertidos em cátions e os halogênios são convertidos em ânions; a Figura 8.8 mostra as mudanças de tamanho que ocorrem quando o átomo de lítio reage com um átomo de flúor para formar uma unidade de LiF.

A Figura 8.9 mostra os raios dos íons derivados de elementos da mesma família ordenados de acordo com a posição dos elementos na Tabela Periódica.

Raio (pm)
300
250
200
150
100
50
Cs
Rb
K
Na
Li
$Cs^+$
$Rb^+$
$K^+$
$Na^+$
$Li^+$
0 10 20 30 40 50 60
Número atômico
(a)

Raio (pm)
300
250
200
150
100
50
$I^-$
$Br^-$
$Cl^-$
$F^-$
I
Br
Cl
F
0 10 20 30 40 50 60
Número atômico
(b)

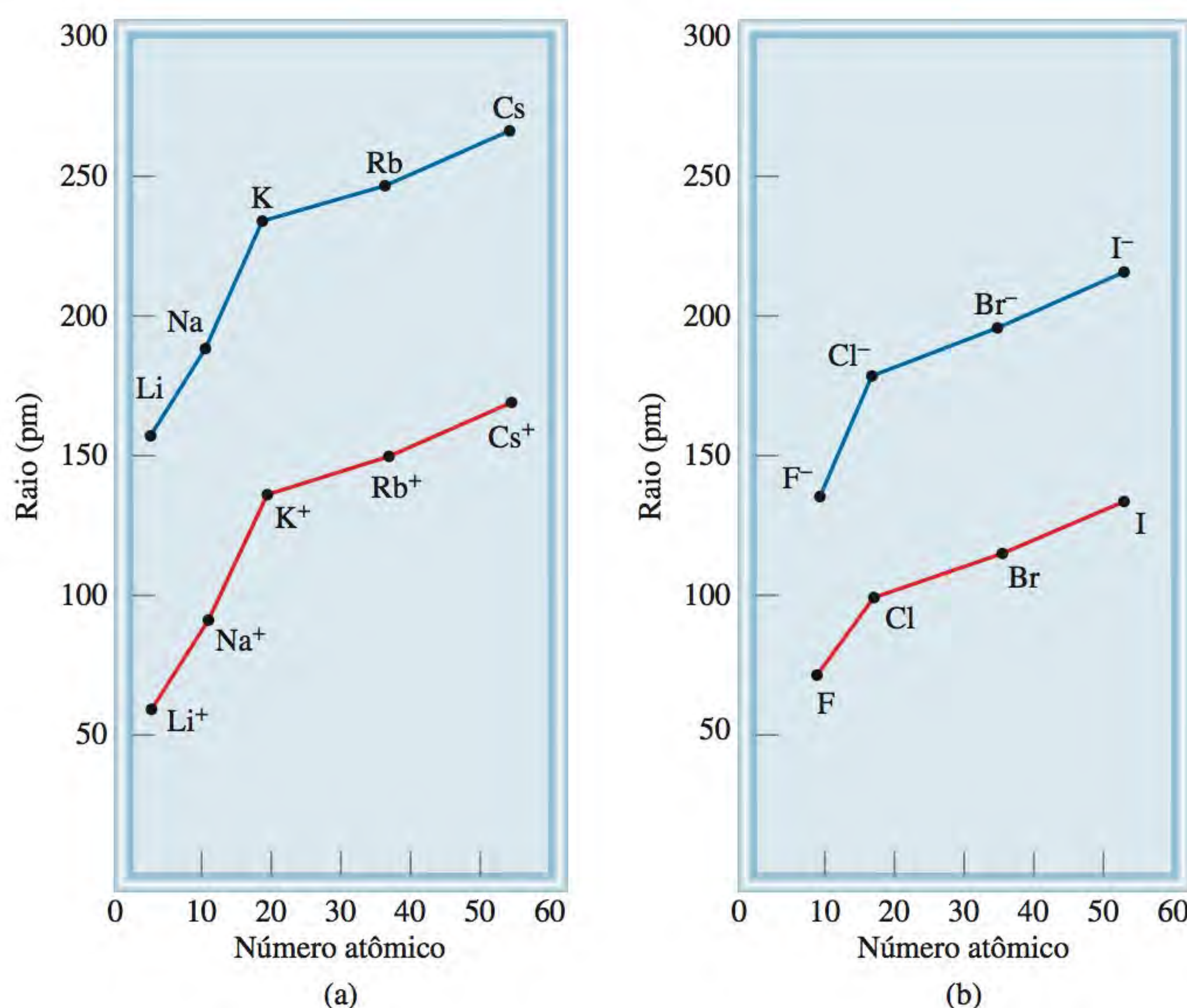



**Figura 8.7** Comparação dos raios atômicos com os raios iônicos. (a) Metais alcalinos e cátions de metais alcalinos. (b) Halogênios e os íons haleto.

Li + F → $Li^+$ $F^-$

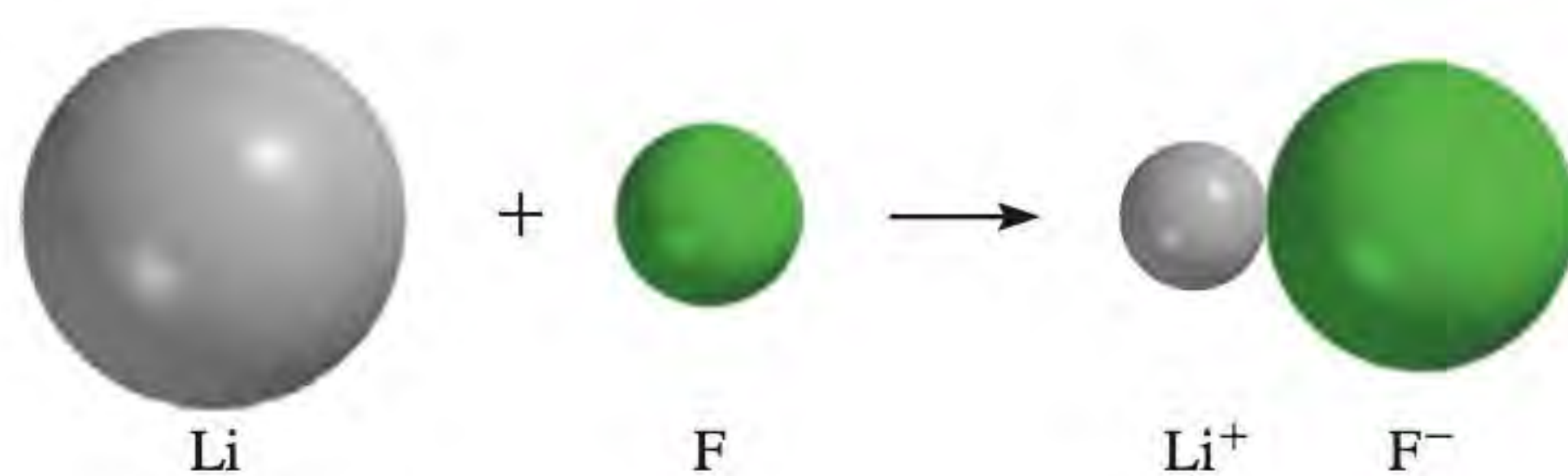



**Figura 8.8** Mudanças de tamanho do Li e do F quando reagem para formar LiF.

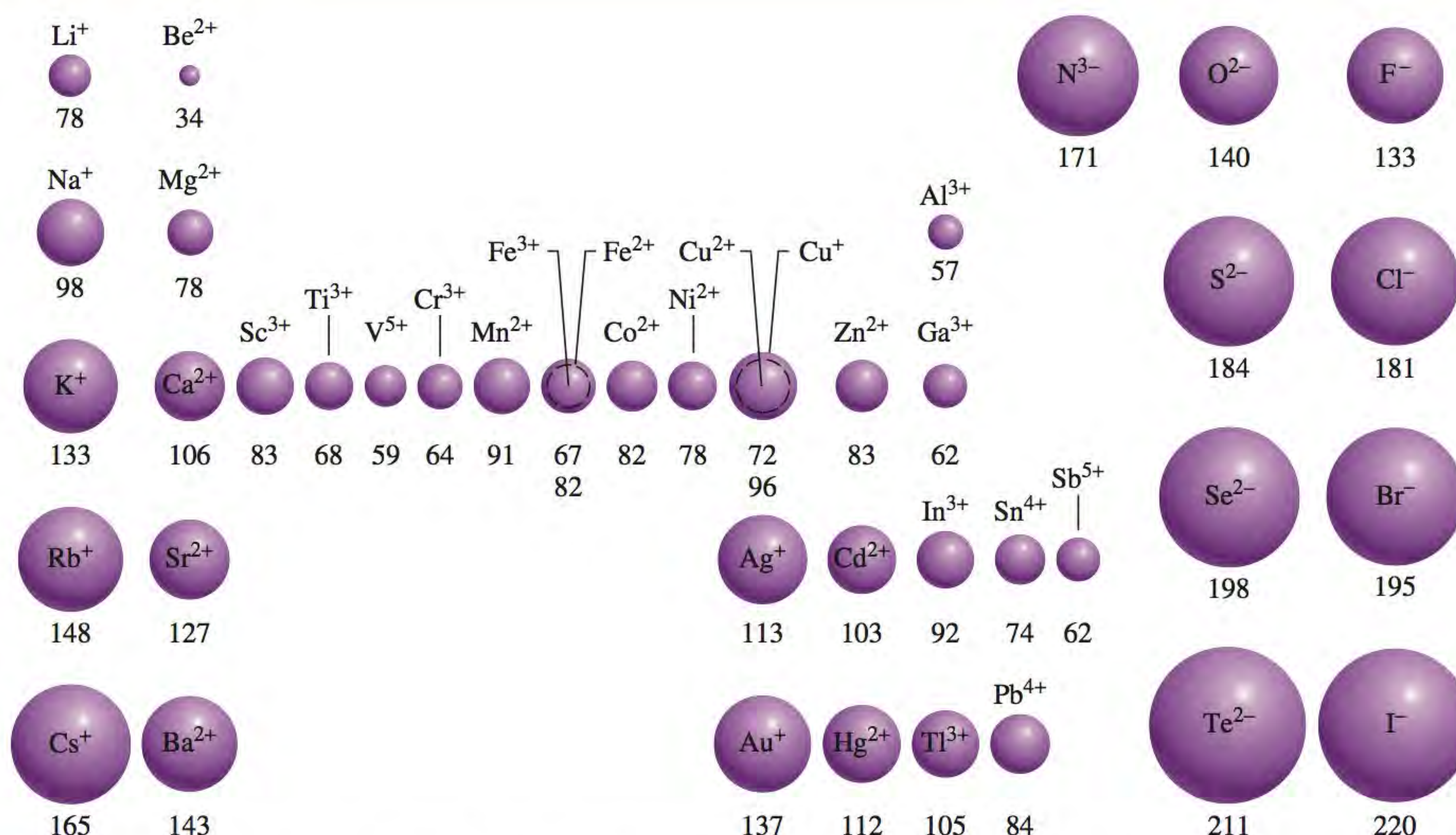



**Figura 8.9** Raios iônicos (em picômetros) de elementos da mesma família ordenados de acordo com a posição dos elementos na Tabela Periódica.

Nos íons isoeletrônicos, a dimensão do íon baseia-se na dimensão da nuvem eletrônica e não no número de prótons do núcleo.

Podemos ver tendências paralelas entre os raios atômicos e os raios iônicos. Por exemplo, o raio atômico e o raio iônico aumentam de cima para baixo em um grupo. Para íons derivados de átomos de grupos diferentes, uma comparação de tamanhos só tem sentido se os íons forem isoeletrônicos. Se examinarmos íons isoeletrônicos, veremos que os cátions são menores do que os ânions. Por exemplo, o $Na^+$ é menor do que o $F^-$. Ambos os íons têm o mesmo número de elétrons, mas Na ($Z = 11$) tem mais prótons do que F ($Z = 9$). A carga nuclear efetiva do $Na^+$ resulta em um raio menor.

Em relação aos cátions isoeletrônicos, vemos que o raio dos *íons tripositivos* (íons que têm três cargas positivas) é menor do que o dos *íons bipositivos* (íons que têm duas cargas positivas), que, por sua vez, são menores do que os *íons monopositivos* (íons que têm uma carga positiva). Esta tendência é claramente ilustrada pelos tamanhos de três íons isoeletrônicos do terceiro período: $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$ e $Na^+$ (ver Figura 8.9). O íon $Al^{3+}$ tem o mesmo número de elétrons que o $Mg^{2+}$, mas tem um próton a mais. Assim, a nuvem eletrônica no $Al^{3+}$ é mais retraída do que no $Mg^{2+}$. O raio menor do $Mg^{2+}$ do que o do $Na^+$ tem uma explicação semelhante. Em relação aos ânions isoeletrônicos, vemos que o raio aumenta quando vamos do íon com carga negativa (−) para os de carga (2−) e assim por diante. Assim, o íon óxido é maior do que o íon fluoreto porque o oxigênio tem um próton a menos do que o flúor; a nuvem eletrônica está mais espalhada no $O^{2-}$.

## Exemplo 8.3

Para cada um dos seguintes pares, indique qual das duas espécies é maior: (a) $N^{3-}$ ou $F^-$; (b) $Mg^{2+}$ ou $Ca^{2+}$; (c) $Fe^{2+}$ ou $Fe^{3+}$.

***Estratégia*** Ao comparar raios iônicos, é útil classificar os íons em três categorias: (1) íons isoeletrônicos, (2) íons que têm a mesma carga e são gerados a partir de átomos do mesmo grupo e (3) íons com cargas diferentes mas gerados a partir do mesmo átomo. No caso (1), os íons com maior carga negativa são sempre maiores; no

caso (2), os íons de átomos de maior número atômico são sempre maiores; no caso (3), os íons com menor carga positiva são sempre maiores.

***Resolução*** (a) $N^{3-}$ e $F^-$ são isoeletrônicos, ambos contendo 10 elétrons. Como $N^{3-}$ tem apenas 7 prótons e $F^-$ tem nove, a menor atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons resulta em um íon $N^{3-}$ maior.

(b) O Mg e o Ca pertencem ao Grupo 2 (os metais alcalino-terrosos). Assim, o íon $Ca^{2+}$ é maior do que o íon $Mg^{2+}$ porque os elétrons de valência do Ca estão em uma camada maior ($n$ = 4) do que os do Mg ($n$ = 3).

(c) Ambos os íons têm a mesma carga nuclear, mas o $Fe^{2+}$ tem um elétron a mais (24 elétrons comparados com 23 elétrons do $Fe^{3+}$), daí uma maior repulsão elétron-elétron. O raio do $Fe^{2+}$ é maior.

Problema semelhante: 8.43, 8.45.

***Exercício*** Selecione o íon menor em cada um dos seguintes pares: (a) $K^+$, $Li^+$; (b) $Au^+$, $Au^{3+}$; (c) $P^{3-}$, $N^{3-}$.

### Revisão de conceitos

Relacione as esferas apresentadas com cada um dos seguintes íons: $S^{2-}$, $Mg^{2+}$, $F^-$, $Na^+$.

## Variação das propriedades físicas ao longo de um período e em um grupo

Da esquerda para a direita ao longo de um período, há uma transição de metais para semimetais e para não metais. Considere os elementos do terceiro período, do sódio para o argônio (Figura 8.10). O sódio, o primeiro elemento do terceiro período, é um metal muito reativo, enquanto o cloro, o penúltimo elemento desse período, é um não metal muito reativo. No meio, os elementos apresentam uma transição gradual de propriedades metálicas para propriedades não metálicas. O sódio, o magnésio e o alumínio têm todos redes atômicas tridimensionais estendidas, que se mantêm ligadas por forças características do estado metálico. O silício, um semimetal, tem uma estrutura tridimensional gigante na qual os átomos de Si estão fortemente ligados. A partir do fósforo, os elementos existem em unidades moleculares simples ($P_4$, $S_8$, $Cl_2$ e Ar), que têm pontos de fusão e de ebulição baixos.

Dentro de um grupo da Tabela Periódica, as propriedades físicas variam de uma forma mais previsível, especialmente se os elementos estiverem no mesmo estado físico. Por exemplo, os pontos de fusão do argônio e do xenônio são −189,2°C e −111,9°C, respectivamente. Podemos estimar o ponto de fusão do elemento intermediário criptônio fazendo a média destes dois valores como segue:

$$\text{temperatura de fusão do Kr} = \frac{[(-189{,}2°\text{C}) + (-111{,}9°\text{C})]}{2} = -150{,}6°\text{C}$$

Este valor está próximo do valor real do ponto de fusão do criptônio, que é −156,6°C.

**Figura 8.10** Elementos do terceiro período. A fotografia do argônio, que é um gás incolor e inodoro, mostra a cor emitida pelo gás em um tubo de descarga.

Sódio (Na)

Magnésio (Mg)

Alumínio (Al)

Silício (Si)

Fósforo ($P_4$)

Enxofre ($S_8$)

Cloro ($Cl_2$)

Argônio (Ar)

O texto *Química em ação* na página 343 ilustra uma aplicação interessante das propriedades dos grupos periódicos.

## 8.4 Energia de ionização

Existe uma correlação não só entre a configuração eletrônica e as propriedades físicas, mas também entre a configuração eletrônica (uma propriedade microscópica) e o comportamento químico (uma propriedade macroscópica). Como veremos ao longo deste livro, as propriedades químicas de qualquer átomo são determinadas pela configuração dos elétrons de valência do átomo. A estabilidade destes elétrons mais externos é diretamente refletida nas energias de ionização do átomo. ***Energia de ionização*** é *a energia mínima necessária (em kJ/mol) para remover um elétron de um átomo no estado gasoso e no seu estado fundamental.* Em outras palavras, a energia de ionização é a quantidade de energia (em quilojoules) necessária para retirar um mol de elétrons de um mol de

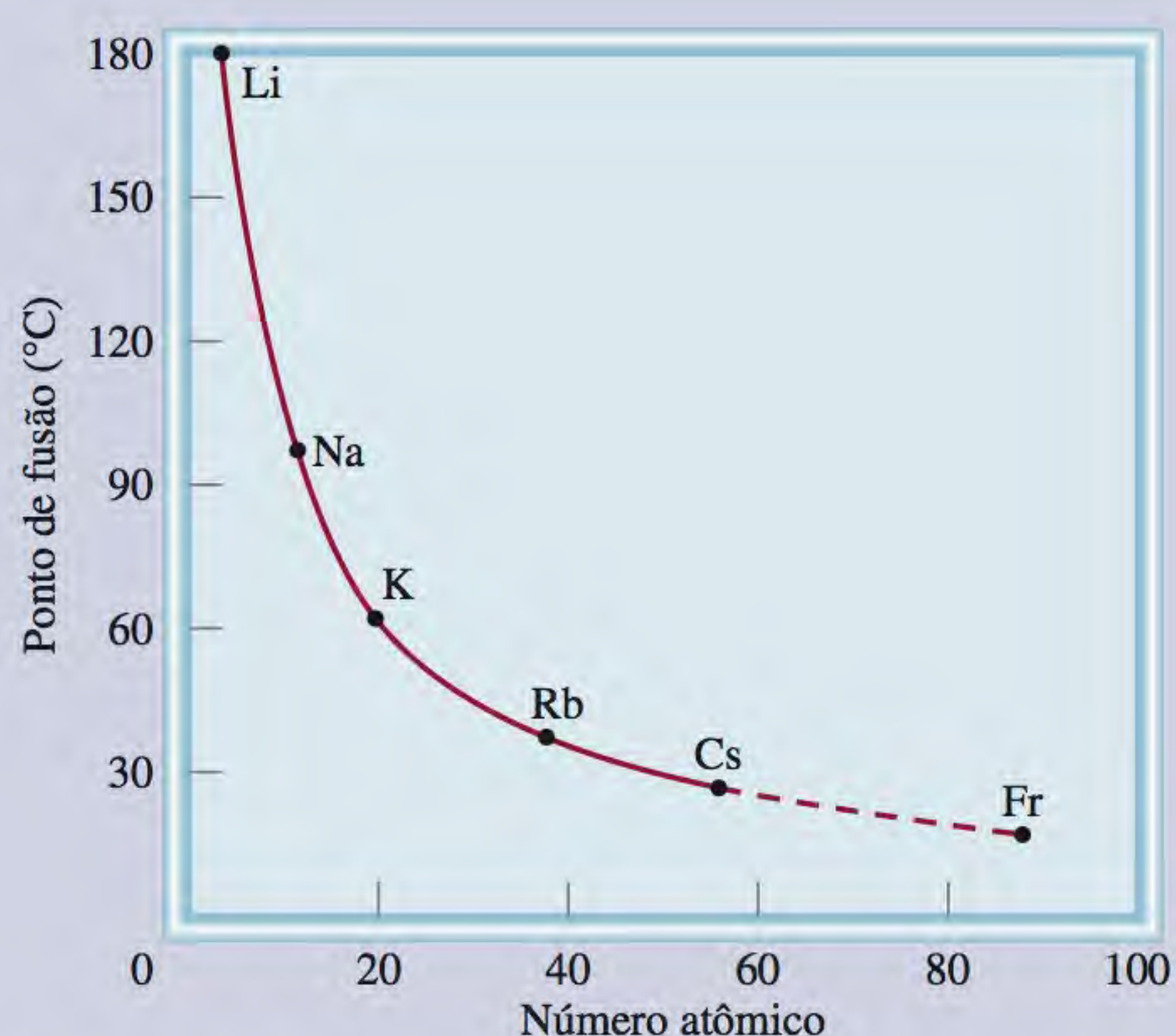
QUÍMICA EM AÇÃO

## O terceiro elemento líquido?

Dos 118 elementos conhecidos, 11 são gasosos em condições atmosféricas. Seis deles são elementos do Grupo 18 (os gases nobres He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) e os outros cinco são o hidrogênio ($H_2$), o nitrogênio ($N_2$), o oxigênio ($O_2$), o flúor ($F_2$) e o cloro ($Cl_2$). Curiosamente, apenas dois elementos são líquidos a 25°C: o mercúrio (Hg) e o bromo ($Br_2$).

Não sabemos as propriedades de todos os elementos conhecidos porque alguns deles nunca foram preparados em quantidades suficientes para investigação. Nestes casos, temos de confiar nas tendências periódicas para prever as suas propriedades. Quais são as possibilidades, então, de descobrir um terceiro elemento líquido?

Consideremos o frâncio (Fr), o último membro do Grupo 1, para ver se ele pode ser líquido a 25°C. Todos os isótopos do frâncio são radioativos. O isótopo mais estável é o frâncio-223, que tem uma meia-vida de 21 minutos. (*Meia-vida* é o tempo que leva para que metade dos núcleos em uma dada quantidade de uma substância radioativa se desintegre.) Esta meia-vida curta significa que há apenas pequenos traços de frâncio na Terra. Embora seja possível preparar o frâncio em laboratório, não foi preparada ou isolada uma quantidade mensurável do elemento. Assim, sabemos muito pouco sobre as propriedades físicas e químicas do frâncio. No entanto, podemos usar as tendências periódicas do grupo para prever algumas dessas propriedades.

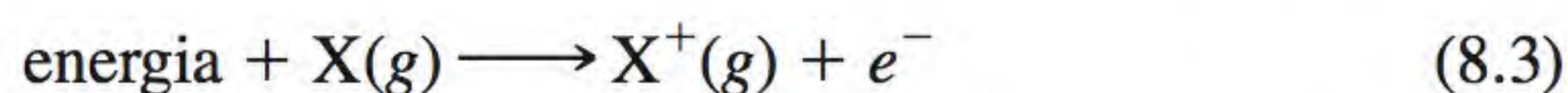
Consideremos como exemplo o ponto de fusão do frâncio. O gráfico mostra como os pontos de fusão dos metais alcalinos variam com o número atômico. Do lítio para o sódio, a temperatura de fusão diminui 81,4°C; do sódio para o potássio, 34,6°C; do potássio para o rubídio, 24°C; do rubídio para o césio, 11°C. Com base nesta tendência, podemos prever que a variação do césio para o frâncio seja de cerca de 5°C. Se assim for, o ponto de fusão do frâncio seria de cerca de 23°C, o que o tornaria um líquido em condições atmosféricas.



Pontos de fusão dos metais alcalinos em função dos seus números atômicos. Por extrapolação, o ponto de fusão do Fr seria 23°C.

átomos gasosos. Nesta definição, especificam-se os átomos gasosos porque um átomo na fase gasosa não é influenciado pelos seus vizinhos e, portanto, não há forças intermoleculares (isto é, forças entre as moléculas) a serem consideradas ao medir a energia de ionização.

A magnitude da energia de ionização é a medida do quão "fortemente" o elétron se encontra ligado ao átomo. Quanto maior a energia de ionização, mais difícil é a remoção do elétron. Para um átomo de muitos elétrons, a quantidade de energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo no seu estado fundamental,

**Repare que, enquanto os elétrons de valência são relativamente fáceis de remover do átomo, os mais próximos do núcleo são muito mais difíceis de remover. Assim, há um salto grande de energia de ionização entre o último elétron de valência e o elétron mais próximo do núcleo.**

$$\text{energia} + X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^- \qquad (8.3)$$

é chamada de *primeira energia de ionização* ($I_1$). Na Equação (8.3), X representa um átomo de qualquer elemento e $e^-$ é um elétron. A segunda energia de ionização ($I_2$) e a terceira energia de ionização ($I_3$) estão ilustradas nas equações seguintes:

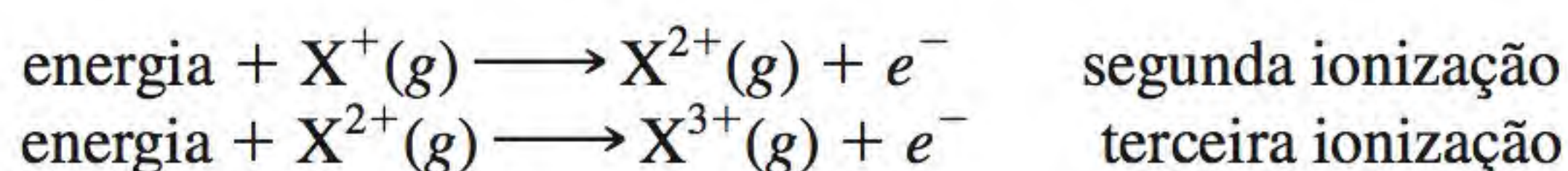
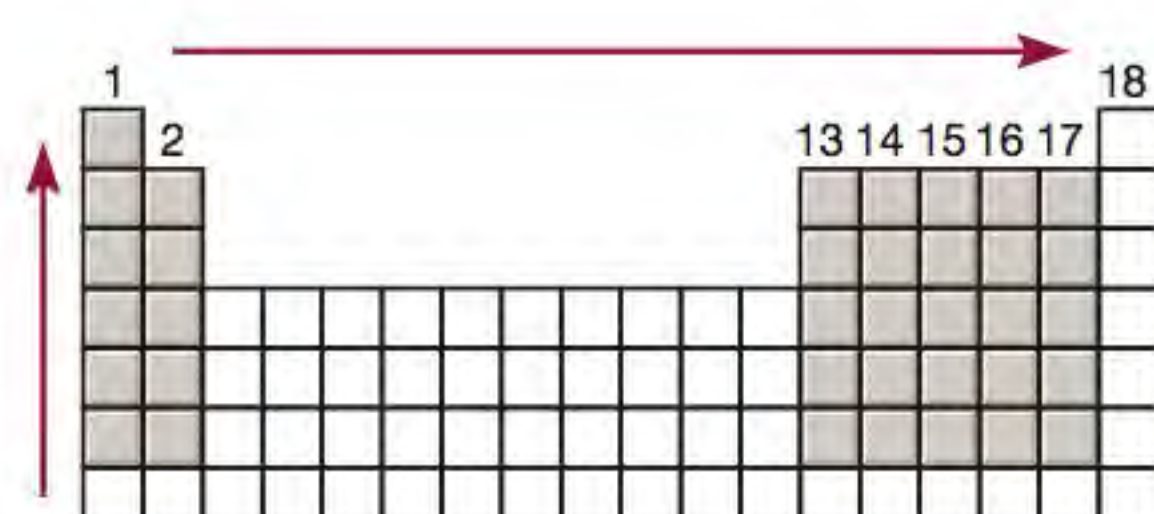
$$\text{energia} + X^+(g) \longrightarrow X^{2+}(g) + e^- \qquad \text{segunda ionização}$$
$$\text{energia} + X^{2+}(g) \longrightarrow X^{3+}(g) + e^- \qquad \text{terceira ionização}$$

O padrão continua para a remoção dos elétrons subsequentes.

**Tabela 8.2** As energias de ionização dos primeiros 20 elementos (kJ/mol)

| Z | Elemento | Primeira | Segunda | Terceira | Quarta | Quinta | Sexta |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | 1312 | | | | | |
| 2 | He | 2373 | 5251 | | | | |
| 3 | Li | 520 | 7300 | 11 815 | | | |
| 4 | Be | 899 | 1757 | 14 850 | 21 005 | | |
| 5 | B | 801 | 2430 | 3 660 | 25 000 | 32 820 | |
| 6 | C | 1086 | 2350 | 4 620 | 6 220 | 38 000 | 47 261 |
| 7 | N | 1400 | 2860 | 4 580 | 7 500 | 9 400 | 53 000 |
| 8 | O | 1314 | 3390 | 5 300 | 7 470 | 11 000 | 13 000 |
| 9 | F | 1680 | 3370 | 6 050 | 8 400 | 11 000 | 15 200 |
| 10 | Ne | 2080 | 3950 | 6 120 | 9 370 | 12 200 | 15 000 |
| 11 | Na | 495,9 | 4560 | 6 900 | 9 540 | 13 400 | 16 600 |
| 12 | Mg | 738,1 | 1450 | 7 730 | 10 500 | 13 600 | 18 000 |
| 13 | Al | 577,9 | 1820 | 2 750 | 11 600 | 14 800 | 18 400 |
| 14 | Si | 786,3 | 1580 | 3 230 | 4 360 | 16 000 | 20 000 |
| 15 | P | 1012 | 1904 | 2 910 | 4 960 | 6 240 | 21 000 |
| 16 | S | 999,5 | 2250 | 3 360 | 4 660 | 6 990 | 8 500 |
| 17 | Cl | 1251 | 2297 | 3 820 | 5 160 | 6 540 | 9 300 |
| 18 | Ar | 1521 | 2666 | 3 900 | 5 770 | 7 240 | 8 800 |
| 19 | K | 418,7 | 3052 | 4 410 | 5 900 | 8 000 | 9 600 |
| 20 | Ca | 589,5 | 1145 | 4 900 | 6 500 | 8 100 | 11 000 |

1 2 13 14 15 16 17 18

O aumento da primeira energia de ionização da esquerda para a direita ao longo de um período e de baixo para cima em um grupo de elementos representativos.

Quando um elétron é removido de um átomo, a repulsão entre os elétrons restantes diminui. Como a carga nuclear se mantém constante, é necessária mais energia para remover outro elétron do íon com carga positiva. Assim, as energias de ionização crescem sempre na seguinte ordem:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \cdots$$

A Tabela 8.2 apresenta as energias de ionização dos primeiros 20 elementos. A ionização é sempre um processo endotérmico. Por convenção, a energia absorvida por átomos (ou íons) em um processo de ionização tem um valor positivo. Assim, as energias de ionização são todas quantidades positivas. A Figura 8.11 mostra a variação da primeira energia de ionização com o número atômico. O gráfico apresenta claramente a periodicidade na estabilidade dos elétrons menos ligados. Repare que, exceto por pequenas irregularidades, a primeira energia de ionização dos elementos de um período aumenta com o aumento do número atômico. Esta tendência deve-se ao aumento da carga nuclear efetiva da esquerda para a direita (como no caso da variação dos raios atômicos). Uma carga nuclear efetiva maior significa que o elétron exterior está mais fortemente ligado, daí uma primeira energia de ionização maior. Um aspecto notável da Figura 8.11 são os picos, que correspondem aos gases nobres. Temos a tendência de associar a configuração completa para os elétrons de valência com um grau inerente de estabilidade química. As energias de ionização elevadas dos gases nobres, decorrentes da sua grande carga nuclear efetiva, constituem uma das razões para esta estabilidade. De fato, o hélio ($1s^2$) possui a primeira energia de ionização mais alta entre todos os elementos.

Na parte inferior do gráfico da Figura 8.11 estão os elementos do Grupo 1 (os metais alcalinos) que têm as primeiras energias de ionização mais baixas. Cada um desses metais possui um elétron de valência (a configuração do elétron

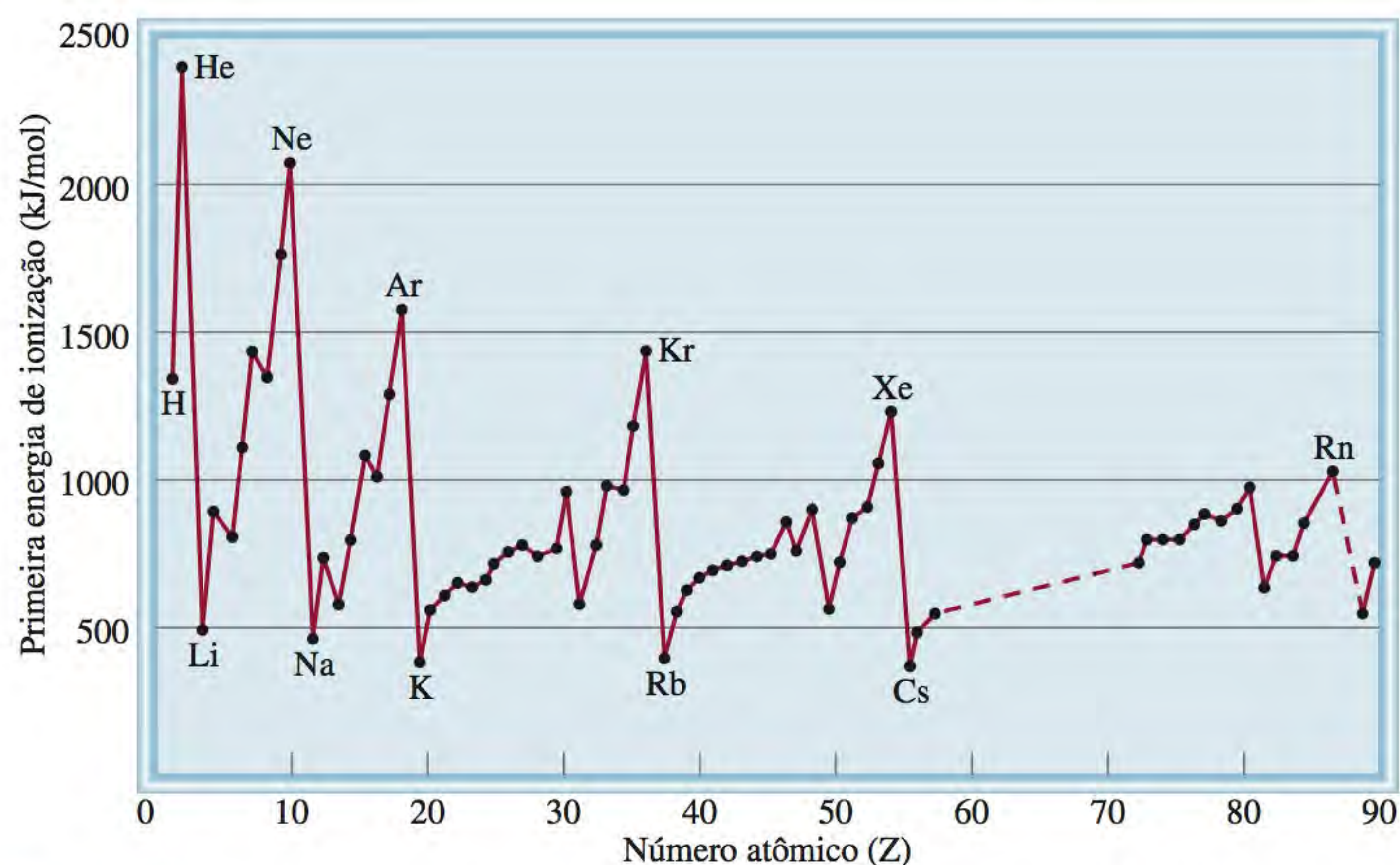



**Figura 8.11** Variação da primeira energia de ionização com o número atômico. Repare que os gases nobres têm energias de ionização elevadas, enquanto os metais alcalinos e alcalino-terrosos têm energias de ionização baixas.

mais externo é $ns^1$), que é efetivamente blindado pelas camadas interiores totalmente preenchidas. Assim, é energeticamente fácil remover um elétron de um átomo de um metal alcalino para formar um íon monovalente ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, ...). Por alguma razão as configurações eletrônicas destes cátions são isoeletrônicas com os gases nobres que os precedem na Tabela Periódica.

Os elementos do Grupo 2 (os metais alcalino-terrosos) têm os valores das primeiras energias de ionização maiores do que os metais alcalinos. Os metais alcalino-terrosos têm dois elétrons de valência (a configuração dos elétrons mais externos é $ns^2$). Como estes dois elétrons *s* não se blindam bem um ao outro, a carga nuclear efetiva para um átomo de um metal alcalino-terroso é maior do que a do metal alcalino precedente. A maior parte dos compostos de metais alcalino-terrosos contém íons divalentes ($Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$). O íon $Be^{2+}$ é isoeletrônico com $Li^+$ e com He, $Mg^{2+}$ é isoeletrônico com $Na^+$ e com Ne, e assim por diante.

Conforme a Figura 8.11, os metais têm energias de ionização relativamente baixas em comparação com os não metais. As energias de ionização dos semimetais situam-se em geral entre as dos metais e as dos não metais. A diferença nas energias de ionização nos ajuda a entender por que os metais formam cátions e os não metais formam ânions em compostos iônicos. (O único cátion não metálico importante é o íon amônio, $NH_4^+$). Para um dado grupo, a energia de ionização diminui com o aumento do número atômico (isto é, à medida que descemos no grupo). Os elementos no mesmo grupo têm configurações eletrônicas dos elétrons mais externos semelhantes. Contudo, à medida que o número quântico principal *n* aumenta, também aumenta a distância média entre um elétron de valência e o núcleo. Uma maior separação entre o elétron e o núcleo implica uma atração mais fraca, de modo que se torna mais fácil remover o primeiro elétron à medida que vamos de um elemento para o seguinte ao longo do grupo, apesar de a carga nuclear efetiva também aumentar na mesma direção. Assim, o caráter metálico dos elementos dentro de um grupo aumenta de cima para baixo. Esta tendência é particularmente notável nos elementos dos Grupos 13 a 17. Por exemplo, no Grupo 14, o carbono é um não metal, o silício e o germânio são semimetais e o estanho e o chumbo são metais.

Embora a tendência geral na Tabela Periódica seja de as primeiras energias de ionização aumentarem da esquerda para a direita, há algumas irregularidades. A primeira exceção ocorre entre os elementos dos Grupos 2 e 13 no mesmo período (por exemplo, entre o Be e o B e entre o Mg e o Al). Os elementos do Grupo 13 têm as primeiras energias de ionização mais baixas do que os elementos do Grupo 2 porque têm um único elétron na subcamada *p* mais externa ($ns^2np^1$), que está bem protegido pelos elétrons interiores e pelos elétrons $ns^2$. Por isso, é necessário menos energia para remover o único elétron *p* do que para remover um elétron *s* do mesmo nível de energia principal. A segunda irregularidade ocorre entre os Grupos 15 e 16 (por exemplo, entre o N e o O e entre o P e o S). Nos elementos do Grupo 15 ($ns^2np^3$), os elétrons *p* estão em três orbitais separados de acordo com a regra de Hund. No Grupo 16 ($ns^2np^4$), o elétron adicional tem de emparelhar com um dos três elétrons *p*. A proximidade de dois elétrons no mesmo orbital resulta em uma repulsão eletrostática maior, que facilita a ionização de um átomo de um elemento do Grupo 16, embora a carga nuclear tenha aumentado uma unidade. Assim, as energias de ionização dos elementos do Grupo 16 são mais baixas do que as dos elementos do Grupo 15 do mesmo período.

O Exemplo 8.4 compara as energias de ionização de alguns elementos.

1 2 13 14 15 16 17 18
Li Be O S

## Exemplo 8.4

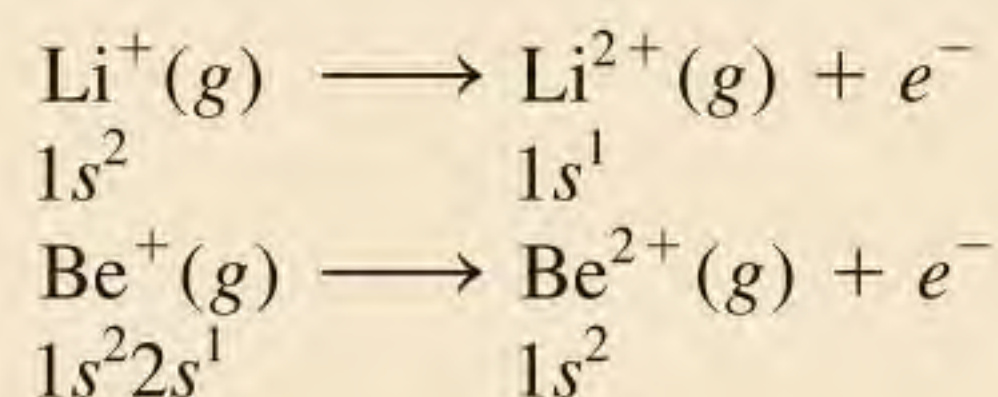
(a) Qual dos átomos deverá ter uma primeira energia de ionização mais baixa: o oxigênio ou o enxofre? (b) Qual dos átomos deverá ter a maior segunda energia de ionização: o lítio ou o berílio?

***Estratégia*** (a) A primeira energia de ionização diminui à medida que descemos em um grupo porque o elétron mais externo está mais longe do núcleo e sente menos atração. (b) A remoção do elétron mais externo requer menos energia se ele estiver blindado por uma camada interior completa.

***Resolução*** (a) O oxigênio e o enxofre são elementos do Grupo 16. Eles têm a mesma configuração para os elétrons de valência ($ns^2\ np^4$), mas o elétron 3*p* do enxofre está mais longe do núcleo e sente uma menor atração nuclear do que o elétron 2*p* do oxigênio. Assim, prevemos que o enxofre deverá ter uma primeira energia de ionização menor.

(b) As configurações eletrônicas do Li e do Be são $1s^2\ 2s^1$ e $1s^2\ 2s^2$, respectivamente. A segunda energia de ionização é a energia mínima necessária para remover um elétron de um íon monovalente gasoso no seu estado fundamental. Para o processo da segunda energia de ionização, escrevemos

$$\begin{array}{lcl} Li^+(g) & \longrightarrow & Li^{2+}(g) + e^- \\ 1s^2 & & 1s^1 \\ Be^+(g) & \longrightarrow & Be^{2+}(g) + e^- \\ 1s^22s^1 & & 1s^2 \end{array}$$

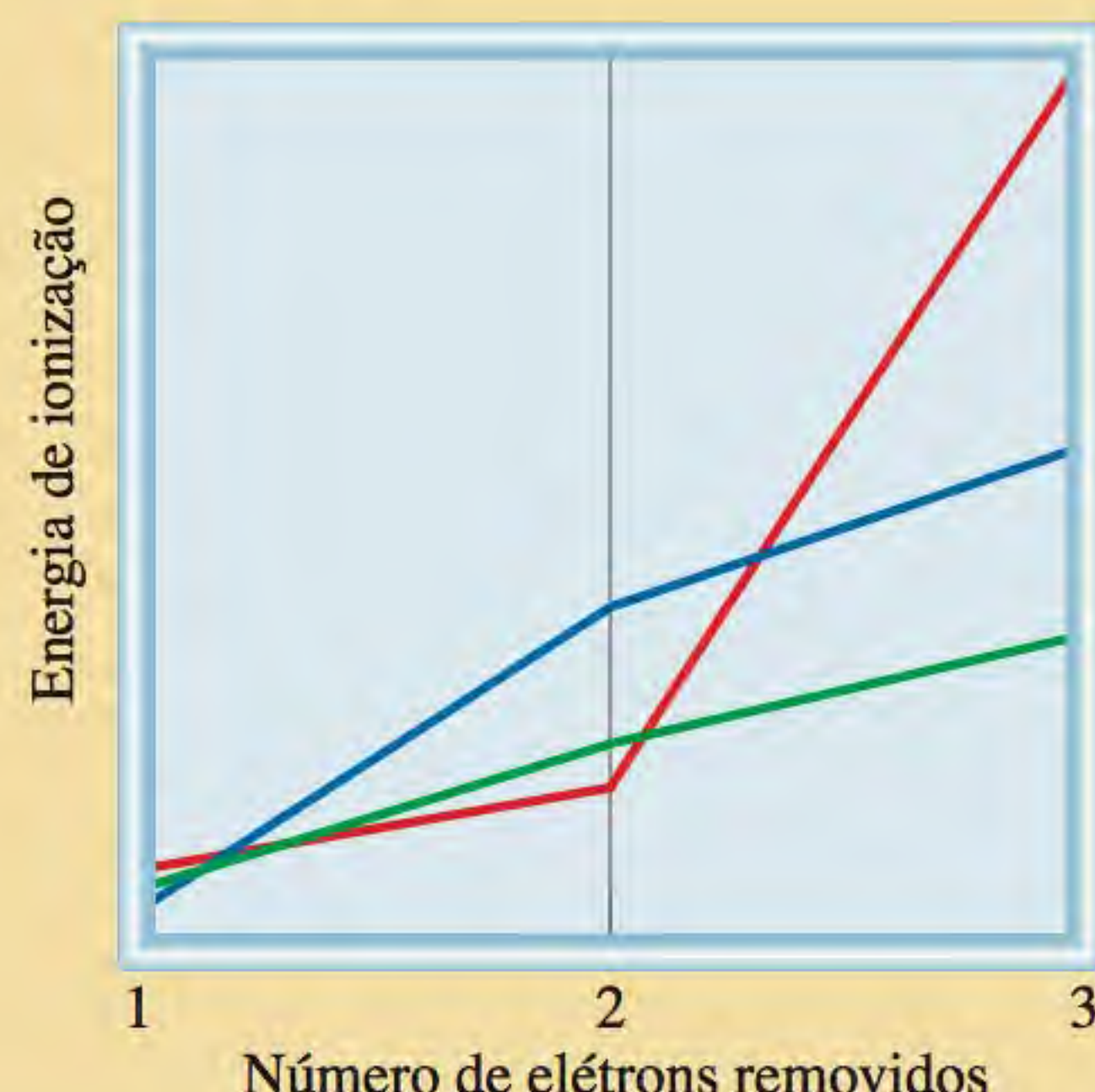
Como os elétrons 1*s* protegem os elétrons 2*s* de forma muito mais eficiente do que eles se protegem um ao outro, prevemos que será mais fácil remover um elétron 2*s* do $Be^+$ do que remover um elétron 1*s* do $Li^+$.

***Verificação*** Compare o seu resultado com os dados da Tabela 8.2. Em (a), a sua previsão é consistente com o fato de o caráter metálico dos elementos aumentar à medida que descemos em um grupo periódico? Em (b), a sua previsão justifica o fato de os metais alcalinos formarem íons +1 enquanto os metais alcalino-terrosos formam íons +2?

Problema semelhante: 8.55.

***Exercício*** (a) Qual dos átomos seguintes terá maior primeira energia de ionização: N ou P? (b) Qual dos átomos seguintes deverá ter uma segunda energia de ionização menor: Na ou Mg?

### Revisão de conceitos

Identifique as linhas apresentadas para a primeira, segunda e terceira energias de ionização do Mg, Al e K.

Energia de ionização
1 2 3
Número de elétrons removidos

## 8.5 Afinidade eletrônica

Outra propriedade que tem uma grande influência no comportamento químico dos átomos é a sua capacidade de receber um ou mais elétrons. Esta propriedade é chamada ***afinidade eletrônica (AE),*** que é *o negativo da variação de energia que ocorre quando um elétron é aceito por um átomo no estado gasoso para originar um ânion.*

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \quad (8.4)$$

Considere o processo em que o flúor gasoso recebe um elétron:

$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -328 \text{ kJ/mol}$$

A afinidade eletrônica do flúor tem, portanto, o valor +328 kJ/mol. Quanto mais positiva for a afinidade eletrônica de um elemento, maior é a afinidade de um átomo desse elemento para aceitar um elétron. Outra maneira de ver a afinidade eletrônica é pensar nela como a energia que tem de ser fornecida ao ânion para lhe retirar um elétron. Para o flúor, escrevemos

**A afinidade eletrônica é positiva se a reação for exotérmica, e negativa se a reação for endotérmica. Esta convenção é utilizada em livros de química inorgânica e de físico-química.**

$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H = +328 \text{ kJ/mol}$$

Assim, uma afinidade eletrônica grande e positiva significa que o ânion é muito estável (isto é, o átomo tem uma grande tendência para aceitar um elétron), tal como uma energia de ionização elevada de um átomo significa que o elétron no átomo é muito estável.

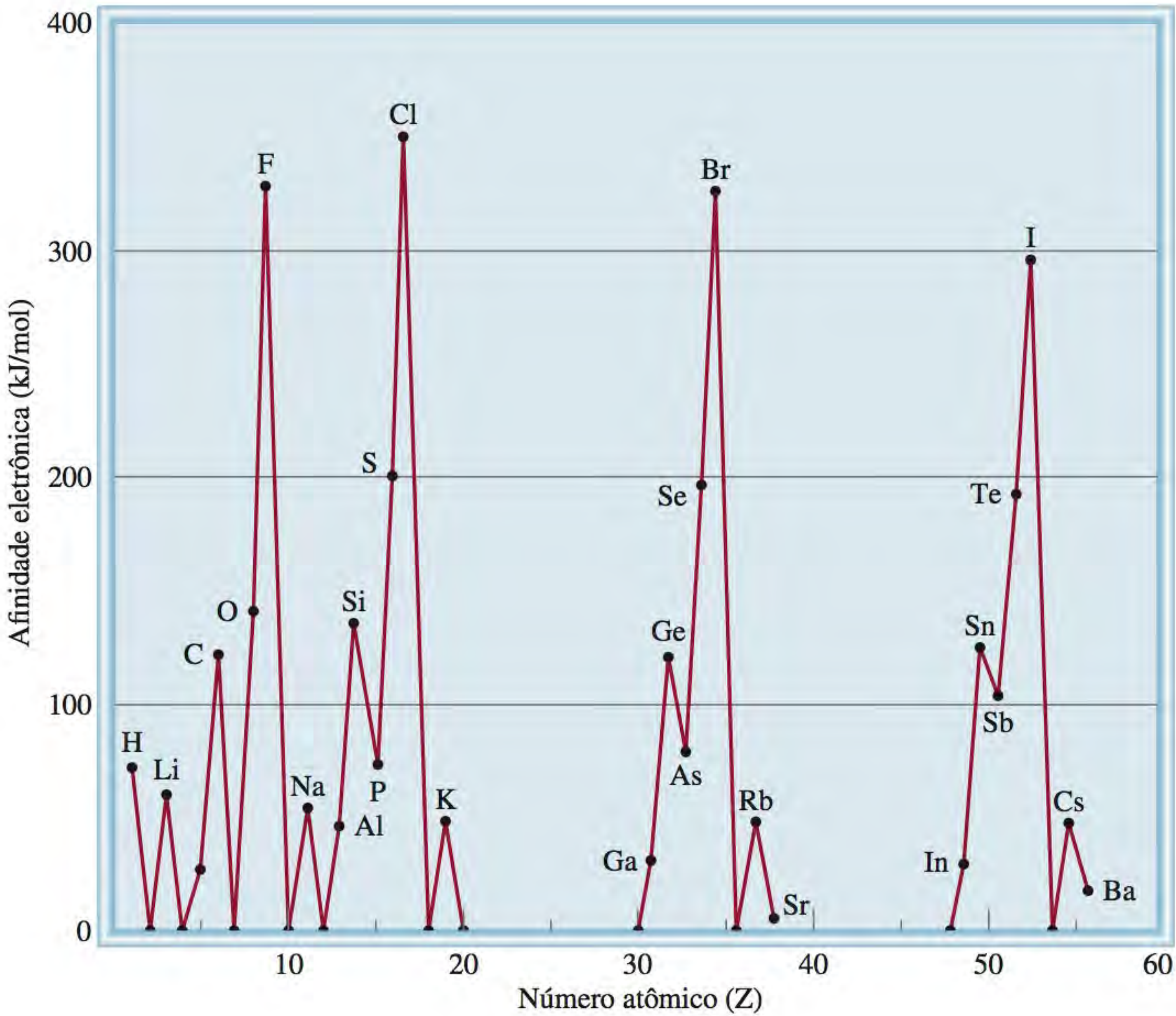
Experimentalmente, a afinidade eletrônica é determinada pela remoção do elétron adicional de um ânion. Ao contrário das energias de ionização, as afinidades eletrônicas são difíceis de medir porque os ânions de muitos elementos são instáveis. A Tabela 8.3 mostra as afinidades eletrônicas de alguns elementos representativos e dos gases nobres e a Figura 8.12 representa as afinidades eletrônicas dos primeiros 56 elementos em função do número atômico. A característica geral é um aumento da tendência para aceitar elétrons (os valores da afinidade eletrônica tornam-se mais positivos) da esquerda para a direita ao longo de um período. As afinidades eletrônicas dos metais são muito menores do que as dos não metais. Os valores variam pouco dentro de um dado grupo. Os halogênios (Grupo 17) têm os maiores valores de afinidades eletrônicas.

**Tabela 8.3** Afinidades eletrônicas de alguns elementos representativos e dos gases nobres* (kJ/mol)

| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | He |
| 73 | | | | | | | $< 0$ |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 60 | $\leq 0$ | 27 | 122 | 0 | 141 | 328 | $< 0$ |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 53 | $\leq 0$ | 44 | 134 | 72 | 200 | 349 | $< 0$ |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 48 | 2,4 | 29 | 118 | 77 | 195 | 325 | $< 0$ |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 47 | 4,7 | 29 | 121 | 101 | 190 | 295 | $< 0$ |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 45 | 14 | 30 | 110 | 110 | ? | ? | $< 0$ |

* As afinidades eletrônicas dos gases nobres, do Be e do Mg não foram determinadas experimentalmente, mas acredita-se que sejam próximas de zero ou negativas.

Há uma correlação geral entre a afinidade eletrônica e a carga nuclear efetiva, que também aumenta da esquerda para a direita em um determinado período (ver p. 336). No entanto, como no caso das energias de ionização, há algumas irregularidades. Por exemplo, a afinidade eletrônica de um elemento do Grupo 2 é menor do que a do elemento correspondente do Grupo 13, e a afinidade eletrônica de um elemento do Grupo 15 é menor do que a do elemento correspondente do Grupo 4. Essas exceções se devem à configuração dos elétrons de valência dos elementos envolvidos. Um elétron adicionado a um

**Figura 8.12** Afinidade eletrônica em função do número atômico do hidrogênio até o bário.

elemento do Grupo 2 deve alojar-se em um orbital *np* com um nível superior de energia, onde fica blindado pelos elétrons $ns^2$ e, portanto, sofre uma atração mais fraca do núcleo. Logo, ele tem uma afinidade eletrônica inferior à do elemento correspondente do Grupo 1. Da mesma forma, é mais difícil adicionar um elétron a um elemento do Grupo 15 ($ns^2np^3$) do que ao elemento correspondente do Grupo 14 ($ns^2np^2$), pois o elétron adicionado ao elemento do Grupo 15 deve ser inserido em um orbital *np* que já contém um elétron e, por isso, ele sofrerá uma maior repulsão eletrostática. Finalmente, apesar de os gases nobres terem uma carga nuclear efetiva elevada, eles apresentam uma afinidade eletrônica extremamente reduzida (valor igual a zero ou negativo). A razão para isso é que um elétron adicionado a um átomo com uma configuração $ns^2np^6$ tem de ser introduzido em um orbital $(n + 1)s$, onde ele é bem blindado pelos elétrons mais internos e apenas será fracamente atraído pelo núcleo. Esta análise também explica por que as espécies com camadas de valência completas tendem a ser quimicamente estáveis.

A variação da afinidade eletrônica é pequena quando se considera elementos de cima para baixo no mesmo grupo (ver Tabela 8.3).

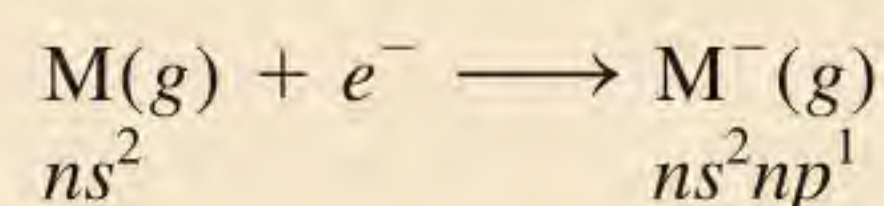
O Exemplo 8.5 mostra por que razão os metais alcalino-terrosos não têm uma grande tendência para aceitar elétrons.

## Exemplo 8.5

Por que as afinidades eletrônicas dos metais alcalino-terrosos, apresentados na Tabela 8.3, são negativas ou têm valores positivos pequenos?

***Estratégia*** Quais são as configurações eletrônicas dos metais alcalino-terrosos? O elétron adicionado a tal átomo estará fortemente ligado ao núcleo?

***Resolução*** A configuração dos elétrons de valência dos metais alcalino-terrosos é $ns^2$, onde *n* é o número quântico principal mais alto. Para o processo

$$\underset{ns^2}{\mathrm{M}(g)} + e^- \longrightarrow \underset{ns^2np^1}{\mathrm{M}^-(g)}$$

onde M representa um membro da família do Grupo 2, o elétron extra entra na subcamada *np,* que é efetivamente blindada pelos dois elétrons *ns* (os elétrons *ns* são mais penetrantes do que os elétrons *np*) e pelos elétrons internos. Consequentemente, os metais alcalino-terrosos têm pouca tendência a receber mais um elétron.

***Exercício*** É provável que o Ar forme o ânion $Ar^-$?

Problema semelhante: 8.63.

### Revisão de conceitos

Por que é possível medir as energias de ionização sucessivas de um átomo até que todos os elétrons sejam removidos, mas torna-se cada vez mais difícil, e muitas vezes impossível, medir a afinidade eletrônica de um átomo para além da primeira etapa?

## 8.6 Variação das propriedades químicas dos elementos representativos

A energia de ionização e a afinidade eletrônica ajudam os químicos a compreender os tipos de reações que os elementos sofrem e a natureza dos compostos dos elementos. No nível conceitual, estas duas medidas estão relacionadas de

uma maneira simples: a energia de ionização mede a atração de um átomo pelos seus próprios elétrons, enquanto a afinidade eletrônica exprime a atração de um átomo por um elétron adicional de outra fonte. Juntas elas proporcionam uma visão da atração geral de um átomo pelos elétrons. Com estes conceitos, podemos analisar o comportamento químico dos elementos de forma sistemática, dando particular atenção à relação entre as suas propriedades químicas e a sua configuração eletrônica.

Vimos que o caráter metálico dos elementos *diminui* da esquerda para a direita ao longo de um período e *aumenta* de cima para baixo em um grupo. Com base nestas tendências e no conhecimento de que os metais têm energias de ionização baixas enquanto os não metais têm afinidades eletrônicas elevadas, frequentemente conseguimos prever o resultado de uma reação que envolve alguns destes elementos.

## Tendência geral nas propriedades químicas

Antes de estudar os elementos em grupos individuais, consideraremos algumas tendências gerais. Dissemos que os elementos do mesmo grupo possuem comportamento químico similar porque têm configurações semelhantes para os elétrons de valência. Esta afirmação, embora correta no sentido geral, deve ser aplicada com precaução. Os químicos há muito sabem que o primeiro elemento de cada grupo (o elemento do segundo período desde o lítio até o flúor) difere dos demais membros do mesmo grupo. O lítio, por exemplo, exibe muitas, mas não todas, das propriedades características dos metais alcalinos. De modo semelhante, o berílio é um membro atípico do Grupo 2, e assim por diante. A diferença pode ser atribuída ao tamanho demasiado pequeno do primeiro elemento de cada grupo (ver Figura 8.5).

Outra tendência no comportamento químico dos elementos representativos é a relação diagonal. As ***relações diagonais*** são *semelhanças entre pares de elementos em grupos e períodos diferentes da Tabela Periódica.* Especificamente, os primeiros três membros do segundo período (Li, Be e B) exibem muitas semelhanças aos elementos colocados diagonalmente abaixo deles na Tabela Periódica (Figura 8.13). A razão para este fenômeno é a proximidade das densidades de carga dos seus cátions. (*Densidade de carga* é a carga de um íon dividida pelo seu volume.) Os cátions com densidades de carga comparáveis reagem de modo semelhante com os ânions e, portanto, formam o mesmo tipo de compostos. Assim, a química do lítio assemelha-se à do magnésio (em alguns aspectos); o mesmo é válido para o berílio e o alumínio e para o boro e o silício. Diz-se que cada um destes pares exibe uma relação diagonal. Veremos vários exemplos desta relação mais adiante.

Lembre-se de que uma comparação entre as propriedades de elementos do mesmo grupo é muito válida se estivermos lidando com elementos do mesmo tipo em relação ao seu caráter metálico. Esta orientação aplica-se aos elementos dos Grupos 1 e 2, que são todos metais, e aos elementos dos Grupos 17 e 18, que são todos não metais. Nos Grupos 13 a 16, onde os elementos passam de não metais a metais ou de não metais a semimetais, é natural esperar uma maior variação nas propriedades químicas, embora os membros do mesmo grupo tenham configurações semelhantes para os elétrons mais externos.

Agora analisamos as propriedades químicas dos elementos representativos e dos gases nobres. (Consideraremos a química dos metais de transição no Capítulo 23.)

| 1 | 2 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|
| Li | Be | B | C |
| Na | Mg | Al | Si |

**Figura 8.13** Relações diagonais na Tabela Periódica.

### Hidrogênio ($1s^1$)

Não há uma posição totalmente adequada para o hidrogênio na Tabela Periódica. Tradicionalmente, o hidrogênio está no Grupo 1, mas na realidade poderia ser

uma classe por si só. Tal como os metais alcalinos, ele tem um único elétron *s* de valência e forma um íon monopositivo ($H^+$), que está hidratado em solução. Por outro lado, o hidrogênio também forma o íon hidreto ($H^-$) em compostos iônicos como NaH e $CaH_2$. Neste aspecto, o hidrogênio assemelha-se aos halogênios, onde todos formam íons monovalentes ($F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$) em compostos iônicos. Os hidretos iônicos reagem com a água para produzir hidrogênio e os respectivos hidróxidos metálicos:

$$2NaH(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$
$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2H_2(g)$$

Certamente, o composto mais importante do hidrogênio é a água, que se forma quando o hidrogênio entra em combustão com o ar:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

## Elementos do Grupo 1 ($ns^1$, $n \geq 2$)



A Figura 8.14 mostra os elementos do Grupo 1, os metais alcalinos. Todos estes elementos têm energias de ionização baixas e, portanto, têm tendência a perder o único elétron de valência. De fato, na maioria dos seus compostos eles são íons monovalentes. Estes metais são tão reativos que não se encontram na natureza no seu estado puro. Eles reagem com a água para produzir hidrogênio e o hidróxido do metal correspondente:

$$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(aq) + H_2(g)$$

onde M representa o metal alcalino. Quando expostos ao ar, perdem gradualmente o seu aspecto brilhante à medida que se combinam com o oxigênio para formar óxidos. O lítio forma o óxido de lítio (que contém o íon $O^{2-}$):

$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$$

Lítio (Li)

Sódio (Na)

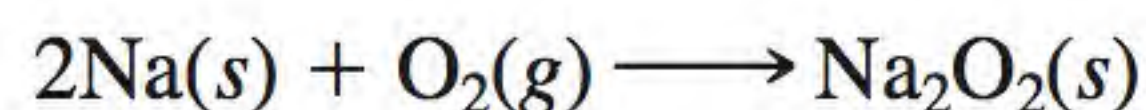
Potássio (K)

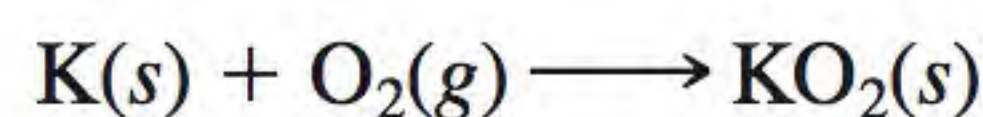
Rubídio (Rb)

Césio (Cs)

**Figura 8.14** Elementos do Grupo 1: os metais alcalinos. O frâncio (não ilustrado) é radioativo.

Os outros metais alcalinos formam todos óxidos e *peróxidos* (contendo o íon $O_2^{2-}$). Por exemplo,

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

O potássio, o rubídio e o césio também formam *superóxidos* (contendo o íon $O_2^-$):

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

Ao reagirem com o oxigênio, os metais alcalinos formam tipos diferentes de óxidos, o que tem a ver com a estabilidade dos óxidos no estado sólido. Como estes óxidos são todos compostos iônicos, a sua estabilidade depende da intensidade da força de atração entre os cátions e os ânions. O lítio tende a formar predominantemente o óxido de lítio porque este composto é mais estável do que o peróxido de lítio. A formação dos outros óxidos de metais alcalinos pode ser explicada de modo semelhante.

## Elementos do Grupo 2 ($ns^2$, $n \geq 2$)

A Figura 8.15 mostra os elementos do Grupo 2. Como um grupo, os metais alcalino-terrosos são um pouco menos reativos do que os metais alcalinos. A primeira e a segunda energias de ionização diminuem do berílio para o bário. Assim, a tendência é formar íons $M^{2+}$ (onde M representa um átomo de um metal alcalino-terroso) e, portanto, o caráter metálico aumenta de cima para baixo. A maior parte dos compostos de berílio ($BeH_2$ e os halogenetos de berílio, como o $BeCl_2$) e alguns compostos de magnésio ($MgH_2$, por exemplo) são de natureza molecular e não iônica.

As reatividades dos metais alcalino-terrosos com a água variam de forma bastante marcada. O berílio não reage com a água; o magnésio reage lentamente com vapor de água quente; o cálcio, o estrôncio e o bário são suficientemente reativos para atacar a água fria:

$$Ba(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

Berílio (Be) Magnésio (Mg) Cálcio (Ca)

Estrôncio (Sr) Bário (Ba) Rádio (Ra)

**Figura 8.15** Elementos do Grupo 2: os metais alcalino-terrosos.

As reatividades dos metais alcalino-terrosos em relação ao oxigênio aumentam do berílio para o bário. O berílio e o magnésio formam óxidos (BeO e MgO) apenas a temperaturas elevadas, enquanto o CaO, SrO e o BaO se formam à temperatura ambiente.

O magnésio reage com ácidos em solução aquosa, liberando hidrogênio:

$$Mg(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

O cálcio, o estrôncio e o bário reagem também com soluções aquosas de ácidos para liberar hidrogênio. Contudo, como estes metais também atacam a água, ocorrem duas reações simultaneamente.

As propriedades químicas do cálcio e do estrôncio são um exemplo interessante de semelhança de um grupo periódico. O estrôncio-90, um isótopo radioativo, é um dos produtos das explosões de bombas atômicas. Se uma bomba atômica explode na atmosfera, o estrôncio-90 formado assentará na terra e na água e chegará aos nossos corpos por uma cadeia alimentar relativamente curta. Por exemplo, se as vacas comerem a erva contaminada e beberem água contaminada, passarão o estrôncio-90 pelo leite. Como o cálcio e o estrôncio são quimicamente semelhantes, os íons $Sr^{2+}$ podem substituir os íons $Ca^{2+}$ nos nossos ossos. Uma exposição constante do corpo à energia da radiação emitida pelos isótopos estrôncio-90 pode levar à anemia, leucemia e outras doenças crônicas.

## Elementos do Grupo 13 ($ns^2np^1$, $n \geq 2$)

1 2 13 14 15 16 17 18
B
Al
Ga
In
Tl

O primeiro membro do Grupo 13, o boro, é um semimetal; os outros são metais (Figura 8.16). O boro não forma compostos binários iônicos e não reage com o oxigênio nem com a água. O elemento seguinte, o alumínio, forma prontamente o óxido de alumínio quando exposto ao ar:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

Boro (B)

Alumínio (Al)

Gálio (Ga)

Índio (In)

**Figura 8.16** Elementos do Grupo 13. O baixo ponto de fusão do gálio (29,8°C) o faz fundir quando colocado na mão.

O alumínio com uma camada protetora de óxido é menos reativo do que o alumínio elementar. O alumínio forma apenas íons trivalentes, e reage com o ácido clorídrico da seguinte maneira:

$$2Al(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g)$$

Os outros elementos metálicos do Grupo 13 formam tanto íons monovalentes como trivalentes. Descendo ao longo do grupo, vemos que o íon monovalente vai se tornando mais estável do que o íon trivalente.

Os elementos metálicos do Grupo 13 também formam muitos compostos moleculares. Por exemplo, o alumínio reage com o hidrogênio para formar $AlH_3$, que se assemelha a $BeH_2$ nas suas propriedades. (Aqui está um exemplo da relação diagonal.) Assim, da esquerda para a direita na Tabela Periódica, vemos uma mudança gradual do caráter metálico para não metálico nos elementos representativos.

1 2 13 14 15 16 17 18
C Si Ge Sn Pb

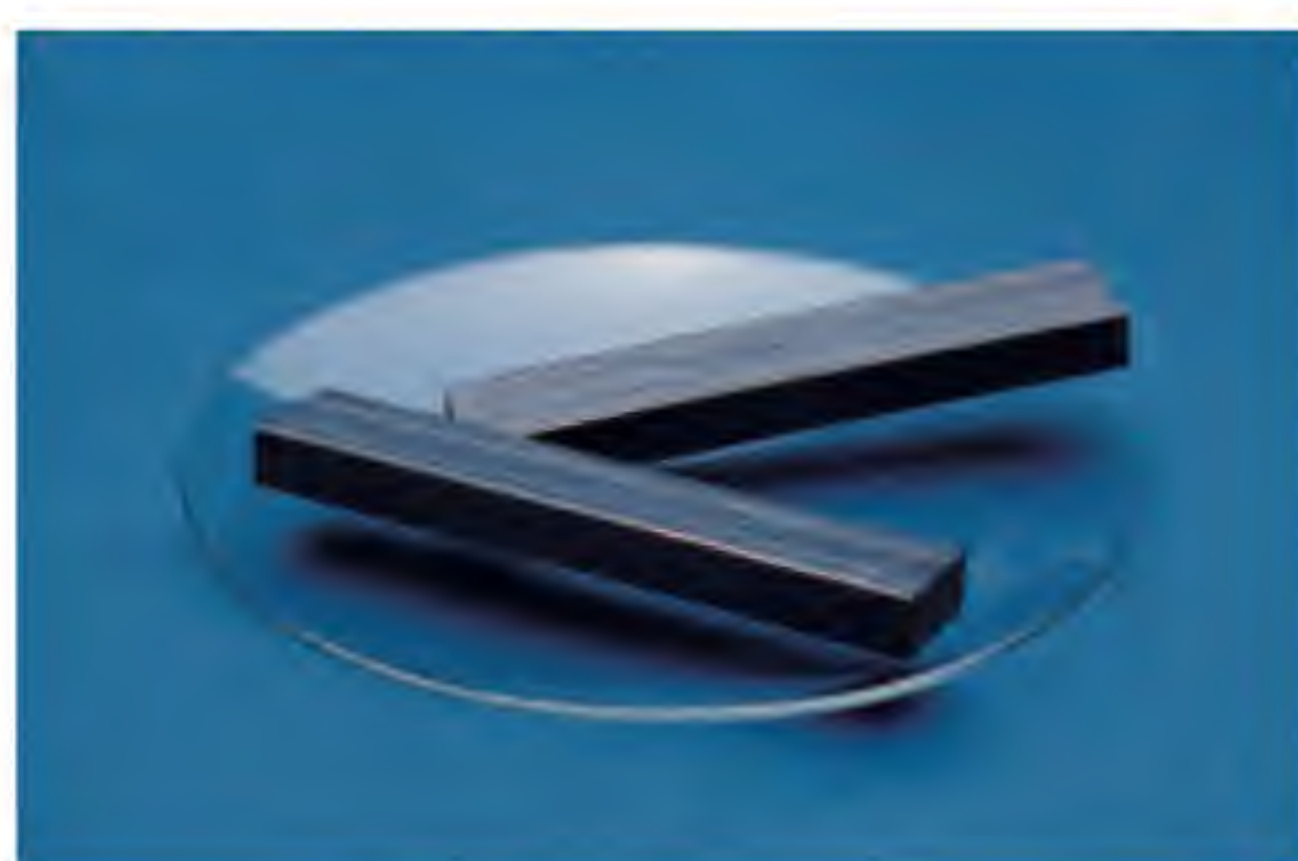
## Elementos do Grupo 14 ($ns^2np^2$, $n \geq 2$)

O primeiro membro do Grupo 14, o carbono, é um não metal, e os dois elementos seguintes, o silício e o germânio, são semimetais (Figura 8.17). Os elementos metálicos deste grupo, estanho e chumbo, não reagem com a água, mas reagem com ácidos (ácido clorídrico, por exemplo) para liberar hidrogênio:

$$Sn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$$
$$Pb(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Os elementos do Grupo 14 formam compostos nos estados de oxidação +2 e +4. Para o carbono e para o silício, o estado de oxidação +4 é o mais estável. Por exemplo, $CO_2$ é mais estável do que CO, e $SiO_2$ é um composto estável, mas o SiO não existe em condições normais. À medida que descemos no grupo, contudo, a tendência na estabilidade reverte-se. Nos compostos de estanho, o estado de oxidação +4 é apenas ligeiramente mais estável do que o estado de

Carbono (grafite)

Carbono (diamante)

Silício (Si)

Germânio (Ge)

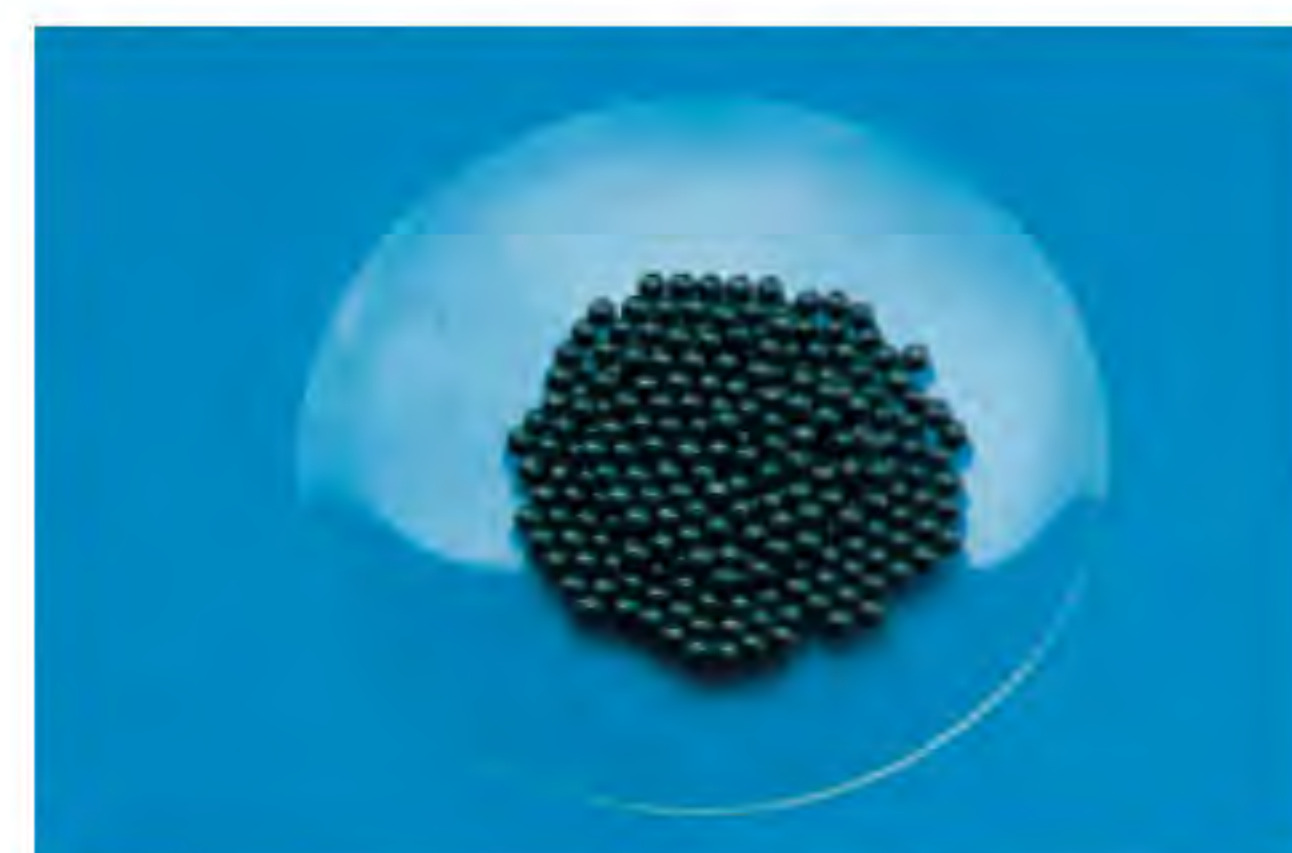
Estanho (Sn)

Chumbo (Pb)

**Figura 8.17** Elementos do Grupo 14.

oxidação +2. Nos compostos de chumbo, o estado de oxidação +2 é sem sombra de dúvida o mais estável. A configuração dos elétrons externos do chumbo é $6s^2 6p^2$ e este tende a perder apenas os elétrons $6p$ (para formar $Pb^{2+}$) em vez dos $6p$ e $6s$ (para formar $Pb^{4+}$).

## Elementos do Grupo 15 ($ns^2np^3$, $n \geq 2$)

No Grupo 15, o nitrogênio e o fósforo são não metais, o arsênio e o antimônio são semimetais, e o bismuto é um metal (Figura 8.18). Assim, é de se esperar uma maior variação de propriedades dentro do grupo.

O nitrogênio elementar é um gás diatômico ($N_2$) e forma vários óxidos (NO, $N_2O$, $NO_2$, $N_2O_4$ e $N_2O_5$), dos quais apenas o $N_2O_5$ é sólido; os outros são gasosos. O nitrogênio tem tendência a aceitar três elétrons para formar o íon nitreto $N^{3-}$ (adquirindo assim a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6$, que é isoeletrônica com o neônio). A maior parte dos nitretos metálicos ($Li_3N$ e $Mg_2N_3$, por exemplo) é de natureza iônica. O fósforo existe como moléculas $P_4$, formando dois óxidos sólidos com as fórmulas $P_4O_6$ e $P_4O_{10}$. Os oxiácidos importantes $HNO_3$ e $H_3PO_4$ são formados quando os seguintes óxidos reagem com a água:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

O arsênio, o antimônio e o bismuto têm estruturas tridimensionais estendidas. O bismuto é um metal muito menos reativo do que os dos grupos precedentes.

1 2 13 14 15 16 17 18
N P As Sb Bi

Nitrogênio ($N_2$)

Fósforo branco e vermelho (P)

Arsênio (As)

Antimônio (Sb)

Bismuto (Bi)

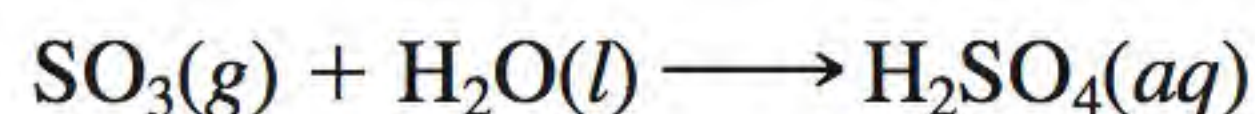
**Figura 8.18** Elementos do Grupo 15. O nitrogênio molecular é um gás incolor e inodoro.

Enxofre ($S_8$) Selênio ($Se_8$) Telúrio (Te)

**Figura 8.19** Elementos do Grupo 16: enxofre, selênio e telúrio. O oxigênio molecular é um gás incolor e inodoro. O polônio (não representado) é radioativo.

## Elementos do Grupo 16 ($ns^2np^4$, $n \geq 2$)

Os primeiros três elementos do Grupo 16 (o oxigênio, o enxofre e o selênio) são não metais, e os dois últimos (o telúrio e o polônio) são semimetais (Figura 8.19). O oxigênio é um gás diatômico; o enxofre elementar e o selênio têm fórmulas moleculares $S_8$ e $Se_8$, respectivamente; o telúrio e o polônio têm estruturas tridimensionais estendidas. (O polônio, o último membro, é um elemento radioativo difícil de estudar em laboratório.) O oxigênio tem tendência em aceitar dois elétrons para formar o íon óxido $O^{2-}$ em muitos compostos iônicos. O enxofre, o selênio e o telúrio também formam ânions divalentes ($S^{2-}$, $Se^{2-}$ e $Te^{2-}$). Os elementos deste grupo (especialmente o oxigênio) formam inúmeros compostos moleculares com não metais. Os compostos importantes do enxofre são $SO_2$, $SO_3$ e $H_2S$. O composto comercial mais importante é o ácido sulfúrico, que se forma quando o trióxido de enxofre reage com a água:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

## Elementos do Grupo 17 ($ns^2np^5$, $n \geq 2$)

Todos os halogênios são não metais com a fórmula geral $X_2$, onde X representa um elemento halogênio (Figura 8.20). Devido à sua grande reatividade, os halogênios nunca se encontram na natureza na forma elementar. (O último membro do Grupo 17, o astato, é um elemento radioativo e pouco se sabe sobre as suas propriedades.) O flúor é tão reativo que ataca a água para gerar oxigênio:

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(aq) + O_2(g)$$

Na realidade, a reação do flúor molecular com a água é bastante complexa; os produtos formados dependem das condições da reação. A reação representada é uma das várias transformações possíveis.

**Figura 8.20** Elementos do Grupo 17: cloro, bromo e iodo. O flúor é um gás verde-amarelado que ataca os recipientes de vidro comum. O astato é radioativo.

**Figura 8.21** Todos os gases nobres são incolores e inodoros. Estas fotografias mostram as cores emitidas pelos gases em tubos de descarga.

Os halogênios têm energias de ionização elevadas e afinidades eletrônicas grandes e positivas. Os ânions derivados dos halogênios ($F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$) são chamados *haletos* e são isoeletrônicos com os gases nobres imediatamente à sua direita na Tabela Periódica. Por exemplo, o $F^-$ é isoeletrônico com o Ne, o $Cl^-$ com o Ar, e assim por diante. A maioria dos haletos dos metais alcalinos e dos haletos dos metais alcalino-terrosos são compostos iônicos. Os halogênios também formam muitos compostos moleculares entre si (como ICl e $BrF_3$) e com elementos não metálicos de outros grupos (como $NF_3$, $PCl_5$ e $SF_6$). Os halogênios reagem com o hidrogênio para formar os haletos de hidrogênio:

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2HX(g)$$

Quando esta reação envolve o flúor, é explosiva, mas se torna cada vez menos violenta à medida que substituímos por cloro, bromo e iodo. Os haletos de hidrogênio dissolvem-se em água para formar os ácidos de halogenídricos. O ácido fluorídrico (HF) é um ácido fraco (isto é, é um eletrólito fraco), mas os outros ácidos de halogenídricoso (HCl, HBr e HI) são todos ácidos fortes (eletrólitos fortes).

## Elementos do Grupo 18 ($ns^2np^6$, $n \geq 2$)



Todos os gases nobres existem como espécies monoatômicas (Figura 8.21). Os seus átomos têm as subcamadas *ns* e *np* externas completamente preenchidas, o que lhes dá uma grande estabilidade. (O hélio é $1s^2$). As energias de ionização do Grupo 18 estão entre as mais elevadas de todos os elementos e estes gases não têm tendência a aceitar elétrons extras. Durante muitos anos estes gases foram apropriadamente chamados de gases inertes. Até 1963, ninguém fora capaz de preparar um composto contendo qualquer um destes elementos. O químico inglês Neil Bartlett[5] destruiu a antiga crença dos químicos sobre estes elementos quando expôs o xenônio ao hexafluoreto de platina, um agente oxidante muito forte, e provocou a seguinte reação (Figura 8.22):

$$Xe(g) + 2PtF_6(g) \longrightarrow XeF^+Pt_2F_{11}^-(s)$$

[5] Neil Bartlett (1932-2008). Químico inglês. O trabalho de Bartlett envolveu principalmente a preparação e o estudo de compostos com estados de oxidação pouco comuns e a química do estado sólido.

**Figura 8.22** (a) Xenônio gasoso (incolor) e $PtF_6$ (gás vermelho) separados um do outro. (b) Quando os dois gases se misturam, forma-se um composto amarelo-alaranjado. Repare que ao produto foi erradamente atribuída a fórmula $XePtF_6$.

Em 2000, os químicos prepararam um composto contendo argônio (HArF), que é estável apenas a temperaturas muito baixas.

Desde então, têm sido preparados vários compostos de xenônio ($XeF_4$, $XeO_3$, $XeO_4$, $XeOF_4$) e alguns compostos de criptônio ($KrF_2$, por exemplo) (Figura 8.23). Apesar do grande interesse na química dos gases nobres, os seus compostos não têm grande aplicação comercial e não estão envolvidos em processos biológicos naturais. Não se conhece nenhum composto de hélio e de neônio.

## Comparação dos elementos do Grupo 1 e do Grupo 11

Quando comparamos os elementos do Grupo 1 (os metais alcalinos) e os elementos do Grupo 11 (o cobre, a prata e o ouro), chegamos a uma conclusão interessante. Embora os metais desses dois grupos tenham configurações eletrônicas das camadas externas semelhantes, com um elétron no orbital *s* mais externo, as suas propriedades químicas são bastante diferentes.

As primeiras energias de ionização do Cu, Ag e Au são 745 kJ/mol, 731 kJ/mol e 890 kJ/mol, respectivamente. Como estes valores são bastante superiores aos dos metais alcalinos (ver Tabela 8.2), os elementos do Grupo 11 são muito menos reativos. As energias de ionização mais altas dos elementos do Grupo 11 resultam de uma blindagem incompleta do núcleo pelos elétrons *d* internos (em comparação com a blindagem mais efetiva dos cernes de gás nobre totalmente preenchidos). Como consequência, os elétrons *s* externos destes elementos são mais fortemente atraídos pelo núcleo. De fato, o cobre, a prata e o ouro são tão pouco reativos que são geralmente encontrados na natureza no seu estado não combinado. A inércia e a raridade destes metais os tornam valiosos na manufatura de moedas e na ourivesaria. Por isso, estes metais também são chamados de "metais de cunhagem". A diferença nas propriedades químicas entre os elementos do Grupo 2 (os metais alcalino-terrosos) e os metais do Grupo 12 (o zinco, o cádmio e o mercúrio) pode ser explicada de modo semelhante.

**Figura 8.23** Cristais de tetrafluoreto de xenônio ($XeF_4$).

## Propriedades dos óxidos ao longo de um período

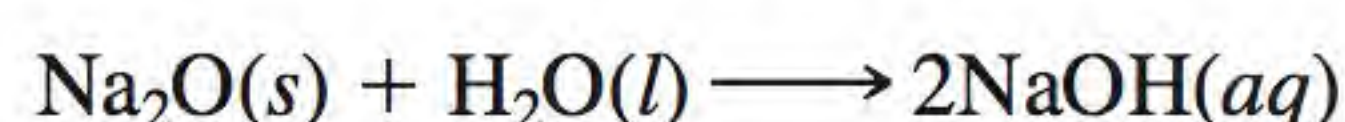
Uma maneira de comparar as propriedades dos elementos representativos ao longo de um período é examinar as propriedades de uma série de compostos semelhantes. Como o oxigênio se combina com quase todos os elementos, vamos comparar as propriedades de óxidos dos elementos do terceiro período para ver como os metais diferem dos semimetais e dos não metais. Alguns elementos do terceiro período (P, S e Cl) formam vários tipos de óxidos, mas, para simplificar, vamos considerar apenas os óxidos em que os elementos têm o número de oxidação mais alto. A Tabela 8.4 lista algumas características gerais destes óxidos. Observamos anteriormente que o oxigênio tem tendência em formar o íon óxido. Esta tendência é favorecida quando o oxigênio se combina com metais que têm energias de ionização baixas, ou seja, os dos Grupos 1 e 2 e o alumínio. Assim,

**Tabela 8.4** Algumas propriedades dos óxidos dos elementos do terceiro período

| | $Na_2O$ | $MgO$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_4O_{10}$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tipo de composto | ← Iônico → | | | ← Molecular → | | | |
| Estrutura | ← Tridimensional extendida → | | | | ← Unidades moleculares discretas → | | |
| Ponto de fusão (°C) | 1275 | 2800 | 2045 | 1610 | 580 | 16,8 | −91,5 |
| Ponto de ebulição (°C) | ? | 3600 | 2980 | 2230 | ? | 44,8 | 82 |
| Natureza ácido-base | Básico | Básico | Anfótero | ← Ácido → | | | |

$Na_2O$, MgO e $Al_2O_3$ são compostos iônicos, como indicado pelos seus pontos de fusão e de ebulição elevados. Eles têm estruturas tridimensionais estendidas nas quais cada cátion está rodeado de um número específico de ânions e vice-versa. À medida que as energias de ionização dos elementos aumentam da esquerda para a direita, o mesmo acontece com a natureza molecular dos óxidos que se formam. O silício é um semimetal; o seu óxido ($SiO_2$) também tem uma rede tridimensional estendida, embora não haja íons. Os óxidos de fósforo, enxofre e cloro são compostos moleculares constituídos por unidades pequenas e discretas. A fraca atração entre estas moléculas resulta em pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos.

A maior parte dos óxidos pode ser classificada em ácidos ou básicos, dependendo se produzem ácidos ou bases quando dissolvidos em água ou se reagem como ácidos ou bases em certos processos. Alguns óxidos são ***anfóteros***, isto é, *apresentam propriedades ácidas e básicas*. Os primeiros dois óxidos do terceiro período, $Na_2O$ e MgO, são óxidos básicos. Por exemplo, $Na_2O$ reage com a água para formar a base hidróxido de sódio:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq)$$

O óxido de magnésio é praticamente insolúvel; ele não reage com a água de modo perceptível. Contudo, ele reage com os ácidos de uma maneira que se assemelha a uma reação ácido-base:

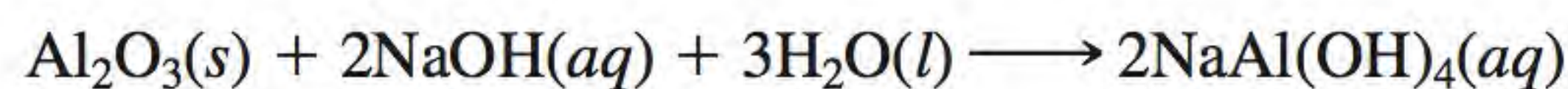
$$MgO(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

Repare que os produtos desta reação são um sal ($MgCl_2$) e água, os produtos normais de uma neutralização ácido-base.

O óxido de alumínio é ainda menos solúvel do que o óxido de magnésio; ele também não reage com a água. Contudo, ele mostra propriedades básicas ao reagir com ácidos:

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(aq) \longrightarrow 2AlCl_3(aq) + 3H_2O(l)$$

Também exibe propriedades ácidas ao reagir com bases:

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(aq)$$

Assim, o $Al_2O_3$ é classificado como um óxido anfótero porque tem propriedades ácidas e básicas. Outros óxidos anfóteros são o ZnO, o BeO e o $Bi_2O_3$.

O óxido de silício é insolúvel e não reage com a água. Contudo, ele tem propriedades ácidas, pois reage com bases muito concentradas:

$$SiO_2(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SiO_3(aq) + H_2O(l)$$

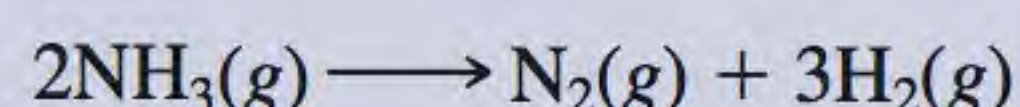
Repare que esta neutralização ácido-base produz um sal, mas não água.

Por isso, as soluções aquosas concentradas de bases como NaOH (*aq*) não devem ser guardadas em recipientes de vidro Pyrex, que é feito de $SiO_2$.

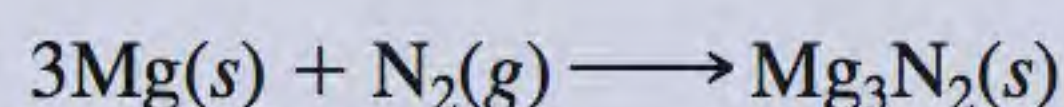
QUÍMICA EM AÇÃO

## A descoberta dos gases nobres

No final do século XIX, John William Strutt, Terceiro Barão de Rayleigh, que era professor de física no Laboratório Cavendish, em Cambridge, Inglaterra, determinou de forma precisa as massas atômicas de vários elementos, mas obteve um resultado intrigante para o nitrogênio. Um dos seus métodos de preparação do nitrogênio era pela decomposição térmica da amônia:

$$2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

Outro método era começar com ar e remover dele oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água. Invariavelmente, o nitrogênio do ar era ligeiramente mais denso (cerca de 0,5%) do que o nitrogênio da amônia.

O trabalho de Lord Rayleigh chamou a atenção de Sir William Ramsay, professor de química no University College em Londres. Em 1898, Ramsay passou nitrogênio, que obtivera pelo procedimento de Rayleigh com ar, sobre magnésio ao rubro para o converter em nitreto de magnésio:

$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Depois de todo o nitrogênio ter reagido com o magnésio, Ramsay ficou com um gás que não se combinava com nada.

Com a ajuda de Sir William Crookes, o inventor da ampola de descarga, Ramsay e Lord Rayleigh descobriram que o espectro de emissão do gás não coincidia com o de nenhum dos elementos conhecidos. O gás era um elemento novo! Determinaram a sua massa atômica como 39,95 u e deram-lhe o nome de argônio, que significa "o preguiçoso" em grego.

Uma vez descoberto o argônio, rapidamente outros gases nobres foram identificados. Também em 1898, Ramsay isolou o hélio de minérios de urânio (ver texto *Química em Ação* na página 272). A partir das massas atômicas do hélio e do argônio, da sua falta de reatividade química e daquilo que se sabia então sobre a Tabela Periódica, Ramsay estava convencido de que havia outros gases não reativos e que eles eram todos membros de um mesmo grupo da Tabela Periódica. Ele e o seu aluno Morris Travers começaram a procurar os gases desconhecidos. Eles usaram uma máquina refrigeradora para produzir ar líquido. Aplicando a técnica chamada *destilação fracionada*, deixaram aquecer o ar lentamente e recolheram os componentes que entravam em ebulição a diferentes temperaturas. Deste modo, analisaram e identificaram três elementos novos – o neônio, o criptônio e o xenônio – em apenas três meses. Três elementos novos em apenas três meses é um recorde que talvez nunca será batido.

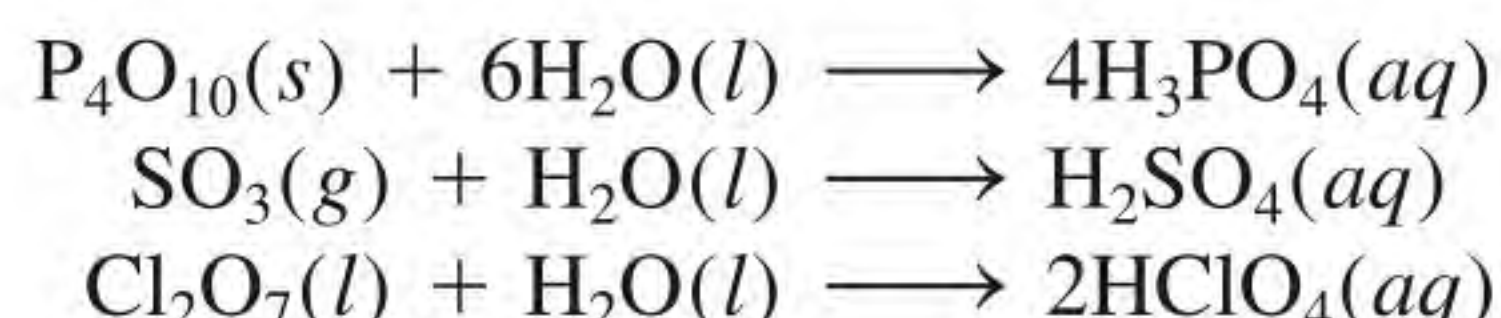
A descoberta dos gases nobres ajudou a completar a Tabela Periódica. As suas massas atômicas sugeriam que estes elementos deveriam ser colocados à direita dos halogênios. A discrepância na posição do argônio foi resolvida por Moseley, como discutimos ao longo deste capítulo.

Finalmente, o último membro dos gases nobres, o radônio, foi descoberto pelo químico alemão Frederick Dorn em 1900. Um elemento radioativo e o gás mais pesado que se conhece, a descoberta do radônio não só completou os elementos do Grupo 18, mas também permitiu avançar na nossa compreensão da natureza da desintegração radioativa e da transmutação dos elementos.

Lord Rayleigh e Ramsay ganharam ambos o Prêmio Nobel em 1904 pela descoberta do argônio. Lord Rayleigh recebeu o prêmio em física, e Ramsay, em química.

Sir William Ramsey (1852-1916).

Os demais óxidos do terceiro período são ácidos. Eles reagem com a água para formar o ácido fosfórico ($H_3PO_4$), o ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) e o ácido perclórico ($HClO_4$):

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$
$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2HClO_4(aq)$$

Alguns óxidos, como o CO e o NO, são neutros; isto é, eles não reagem com a água para produzir uma solução ácida nem básica. Em geral, os óxidos que contêm elementos não metálicos não são básicos.

Este breve estudo dos óxidos dos elementos do terceiro período mostra que, à medida que o caráter metálico dos elementos diminui da esquerda para a direita ao longo de um período, os seus óxidos variam de básicos para anfóteros e finalmente para ácidos. Os óxidos metálicos são em geral básicos e a maioria dos óxidos de não metais são ácidos. As propriedades intermediárias dos óxidos (como as mostradas pelos óxidos anfóteros) são apresentadas pelos elementos cujas posições no período são intermediárias. Repare também que, como o caráter metálico dos elementos aumenta de cima para baixo dentro de um grupo de elementos representativos, é de se esperar que os óxidos dos elementos com o maior número atômico sejam mais básicos do que os dos elementos mais leves. Isso acontece de fato.

## Exemplo 8.6

Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros: (a) $Rb_2O$, (b) BeO, (c) $As_2O_5$.

1 2 13 14 15 16 17 18 Be As Rb

***Estratégia*** Que tipo de elementos os óxidos ácidos formam? E os óxidos básicos? E os óxidos anfóteros?

***Resolução*** (a) Como o rubídio é um metal alcalino, é de se esperar que $Rb_2O$ seja um óxido básico.

(b) O berílio é um metal alcalino-terroso. Contudo, como ele é o primeiro membro do Grupo 2, é de se esperar que possa ser um pouco diferente dos outros membros do grupo. No texto vimos que o $Al_2O_3$ é anfótero. Como o berílio e o alumínio exibem uma relação diagonal, o BeO pode assemelhar-se ao $Al_2O_3$ nas suas propriedades. Verifica-se que o BeO também é um óxido anfótero.

(c) Como o arsênio é um não metal, é de se esperar que o $As_2O_5$ seja um óxido ácido.

Problema semelhante: 8.72.

***Exercício*** Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros: (a) ZnO, (b) $P_4O_{10}$, (c) CaO.

# Equações-chave

$Z_{ef} = Z - \sigma$ (8.2) Definição de carga nuclear efetiva.

# Resumo de fatos e conceitos

1. Os químicos do século XIX desenvolveram a Tabela Periódica arranjando os elementos em ordem crescente das suas massas atômicas. As discrepâncias nas primeiras versões da Tabela Periódica foram resolvidas arranjando os elementos pela ordem dos seus números atômicos.
2. A configuração eletrônica determina as propriedades de um elemento. A Tabela Periódica moderna classifica os elementos de acordo com os seus números atômicos e também pelas suas configurações eletrônicas. A configuração dos elétrons de valência afeta diretamente as propriedades dos átomos dos elementos representativos.

3. As variações periódicas das propriedades físicas dos elementos refletem as diferenças na estrutura atômica. O caráter metálico dos elementos diminui ao longo de um período, de metais passando para semimetais e não metais, e aumenta de cima para baixo dentro de um dado grupo de elementos representativos.
4. O raio atômico varia periodicamente com o arranjo dos elementos na Tabela Periódica. Ele diminui da esquerda para a direita e aumenta de cima para baixo.
5. A energia de ionização é uma medida da tendência de um átomo de resistir à perda de um elétron. Quanto maior a energia de ionização, mais forte é a atração entre o núcleo e o elétron. A afinidade eletrônica é uma medida da tendência de um átomo em ganhar um elétron. Quanto mais positiva a afinidade eletrônica, maior é a tendência do átomo em ganhar um elétron. Os metais têm energias de ionização baixas e os não metais têm geralmente afinidades eletrônicas elevadas.
6. Os gases nobres são muito estáveis porque as suas subcamadas *ns* e *np* externas estão completamente preenchidas. Os metais entre os elementos representativos (nos Grupos 1, 2 e 13) tendem a perder elétrons até que os seus cátions se tornem isoeletrônicos com os gases nobres que os precedem na Tabela Periódica. Os não metais dos Grupos 15, 16 e 17 tendem a aceitar elétrons até que os seus ânions se tornem isoeletrônicos com os gases nobres que os seguem na Tabela Periódica.

## Palavras-chave

Afinidade eletrônica (*AE*), p. 347
Carga nuclear efetiva ($Z_{ef}$), p. 336
Elétrons de valência, p. 332
Elétrons próximos do núcleo, p. 332
Elementos representativos, p. 332
Energia de ionização (*I*), p. 342
Isoeletrônico, p. 335
Óxido anfótero, p. 359
Raio atômico, p. 337
Raio iônico, p. 339
Relação diagonal, p. 350

## Questões e problemas

### Desenvolvimento da Tabela Periódica

***Questões de revisão***

**8.1** Descreva sucintamente a importância da Tabela Periódica de Mendeleev.

**8.2** Qual é a contribuição de Moseley para a Tabela Periódica moderna?

**8.3** Descreva o esquema geral da Tabela Periódica moderna.

**8.4** Qual é a relação mais importante entre os elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica?

### Classificação periódica dos elementos

***Questões de revisão***

**8.5** Quais dos seguintes elementos são metais, não metais ou semimetais? As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.

**8.6** Compare as propriedades físicas e químicas dos metais e dos não metais.

**8.7** Faça um esboço (não são necessários detalhes) da Tabela Periódica. Indique as regiões onde se encontram os metais, os não metais e os semimetais.

**8.8** O que é um elemento representativo? Indique os nomes e os símbolos de quatro elementos representativos.

**8.9** Sem recorrer à Tabela Periódica, escreva o nome e o símbolo de um elemento em cada um dos seguintes grupos: 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17, 18, metais de transição.

**8.10** Indique se os seguintes elementos existem como espécies atômicas, espécies moleculares ou estruturas tridimensionais extendidas na sua forma mais estável a 25°C e 1 atm. Escreva a fórmula molecular ou empírica para cada um: fósforo, iodo, magnésio, neônio, carbono, enxofre, césio e oxigênio.

**8.11** Considere um sólido escuro e brilhante e determine se é iodo ou um elemento metálico. Sugira um teste não destrutivo para chegar à resposta correta.

**8.12** O que são elétrons de valência? Para os elementos representativos, o número de elétrons de valência de um elemento é igual ao dígito das unidades do número do seu grupo. Mostre que isso é verdadeiro para os seguintes elementos: Al, Sr, K, Br, P, S, C.

**8.13** Escreva a configuração eletrônica das camadas externas para (a) os metais alcalinos, (b) os metais alcalino-terrosos, (c) os halogênios, (d) os gases nobres.

**8.14** Use os metais de transição da primeira linha (do Sc ao Cu) para ilustrar as características das configurações eletrônicas dos metais de transição.

**8.15** As configurações eletrônicas dos íons derivados de elementos representativos têm um padrão comum. Qual é esse padrão e como ele se relaciona com a estabilidade desses íons?

**8.16** O que queremos dizer quando afirmamos que dois íons ou um átomo e um íon são isoeletrônicos?

**8.17** O que está errado na afirmação: "Os átomos do elemento X são isoeletrônicos com os átomos do elemento Y"?

**8.18** Dê três exemplos de íons de metais de transição da primeira linha (Sc a Cu) cujas configurações eletrônicas são representadas por um cerne de argônio.

*Problemas*

**8.19** Na Tabela Periódica, o elemento hidrogênio é por vezes agrupado com os metais alcalinos (como neste livro) e por vezes com os halogênios. Explique por que o hidrogênio pode se assemelhar aos elementos do Grupo 1 e aos do Grupo 17.

**8.20** Um átomo neutro de um dado elemento tem 17 elétrons. Sem consultar a Tabela Periódica, (a) escreva a configuração eletrônica no estado fundamental do elemento, (b) classifique o elemento, (c) determine se este elemento é diamagnético ou paramagnético.

**8.21** Agrupe as seguintes configurações eletrônicas em pares que representariam propriedades químicas semelhantes dos seus átomos:

(a) $1s^22s^22p^63s^2$
(b) $1s^22s^22p^3$
(c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$
(d) $1s^22s^2$
(e) $1s^22s^22p^6$
(f) $1s^22s^22p^63s^23p^3$

**8.22** Agrupe as seguintes configurações eletrônicas em pares que representariam propriedades químicas semelhantes dos seus átomos:

(a) $1s^22s^22p^5$
(b) $1s^22s^1$
(c) $1s^22s^22p^6$
(d) $1s^22s^22p^63s^23p^5$
(e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$
(g) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$

**8.23** Sem recorrer à Tabela Periódica, escreva as configurações eletrônicas dos elementos com os números atômicos a seguir: (a) 9, (b) 20, (c) 26, (d) 33. Classifique os elementos.

**8.24** Especifique o grupo da Tabela Periódica no qual se encontra cada um dos elementos a seguir: (a) $[Ne]3s^1$, (b) $[Ne]3s^23p^3$, (c) $[Ne]3s^23p^6$, (d) $[Ar]4s^23d^8$.

**8.25** Um íon $M^{2+}$ derivado de um metal da primeira série de metais de transição tem quatro elétrons na subcamada 3*d*. Qual será o elemento M?

**8.26** Um íon metálico com a carga +3 tem cinco elétrons na subcamada 3*d*. Identifique o metal.

**8.27** Escreva as configurações eletrônicas dos seguintes íons: (a) $Li^+$, (b) $H^-$, (c) $N^{3-}$, (d) $F^-$, (e) $S^{2-}$, (f) $Al^{3+}$, (g) $Se^{2-}$, (h) $Br^-$, (i) $Rb^+$, (j) $Sr^{2+}$, (k) $Sn^{2+}$, (l) $Te^{2-}$, (m) $Ba^{2+}$, (n) $Pb^{2+}$, (o) $In^{3+}$, (p) $Tl^+$, (q) $Tl^{3+}$.

**8.28** Escreva as configurações eletrônicas dos seguintes íons, que têm um papel importante em processos bioquímicos nos nossos corpos: (a) $Na^+$, (b) $Mg^{2+}$, (c) $Cl^-$, (d) $K^+$, (e) $Ca^{2+}$, (f) $Fe^{2+}$, (g) $Cu^{2+}$, (h) $Zn^{2+}$.

**8.29** Escreva as configurações eletrônicas nos estados fundamentais dos seguintes íons de metais de transição: (a) $Sc^{3+}$, (b) $Ti^{4+}$, (c) $V^{5+}$, (d) $Cr^{3+}$, (e) $Mn^{2+}$, (f) $Fe^{2+}$, (g) $Fe^{3+}$, (h) $Co^{2+}$, (i) $Ni^{2+}$, (j) $Cu^+$, (k) $Cu^{2+}$, (l) $Ag^+$, (m) $Au^+$, (n) $Au^{3+}$, (o) $Pt^{2+}$.

**8.30** Diga quais são os íons com carga +3 que têm as seguintes configurações eletrônicas: (a) $[Ar]3d^3$, (b) [Ar], (c) $[Kr]4d^6$, (d) $[Xe]4f^{14}5d^6$.

**8.31** Quais das espécies seguintes são isoeletrônicas umas com as outras? C, $Cl^-$, $Mn^{2+}$, $B^-$, Ar, Zn, $Fe^{3+}$, $Ge^{2+}$.

**8.32** Agrupe as espécies isoeletrônicas: $Be^{2+}$, $F^-$, $Fe^{2+}$, $N^{3-}$, He, $S^{2-}$, $Co^{3+}$, Ar.

## Variação periódica das propriedades físicas

*Questões de revisão*

**8.33** Defina raio atômico. O tamanho de um átomo tem um significado preciso?

**8.34** Como o raio atômico varia (a) da esquerda para a direita ao longo de um período e (b) de cima para baixo em um grupo?

**8.35** Defina raio iônico. Como o tamanho de um átomo varia quando ele é convertido (a) em um ânion e (b) em um cátion?

**8.36** Explique por que, para íons isoeletrônicos, os ânions são maiores do que os cátions.

*Problemas*

**8.37** Com base nas suas posições na Tabela Periódica, selecione o átomo com maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) Na, Cs; (b) Be, Ba; (c) N, Sb; (d) F, Br; (e) Ne, Xe.

**8.38** Coloque os seguintes átomos em ordem decrescente de raio atômico: Na, Al, P, Cl, Mg.

**8.39** Qual é o maior átomo no Grupo 14?

**8.40** Qual é o menor átomo no Grupo 17?

**8.41** Por que o raio do átomo de lítio é consideravelmente maior do que o do átomo de hidrogênio?

**8.42** Use o segundo período da Tabela Periódica para mostrar que o tamanho dos átomos diminui à medida que vamos da esquerda para a direita. Explique a tendência.

**8.43** Indique qual das espécies em cada um dos pares a seguir é menor: (a) Cl ou $Cl^-$; (b) Na ou $Na^+$; (c) $O^{2-}$ ou $S^{2-}$; (d) $Mg^{2+}$ ou $Al^{3+}$; (e) $Au^+$ ou $Au^{3+}$.

**8.44** Coloque os seguintes íons em ordem crescente de raio iônico: $N^{3-}$, $Na^+$, $F^-$, $Mg^{2+}$, $O^{2-}$.

**8.45** Diga qual dos íons a seguir é o maior e justifique: $Cu^+$ ou $Cu^{2+}$.

**8.46** Diga qual dos íons a seguir é o maior e justifique: $Se^{2-}$ ou $Te^{2-}$.

**8.47** Indique os estados físicos (gasoso, líquido ou sólido) dos elementos representativos do quarto período (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br) a 1 atm e 25°C.

**8.48** Tanto o $H^-$ como o He contêm dois elétrons 1*s*. Qual é a maior espécie? Justifique a sua escolha.

## Energia de ionização

### *Questões de revisão*

**8.49** Defina energia de ionização. As medidas de energias de ionização são geralmente feitas quando os átomos estão na fase gasosa. Por quê? Por que a segunda energia de ionização é sempre maior do que a primeira para qualquer elemento?

**8.50** Esboce a estrutura da Tabela Periódica e mostre as tendências dos grupos e dos períodos relativos à primeira energia de ionização. Que tipos de elementos têm as maiores energias de ionização e que tipos têm as menores energias de ionização?

### *Problemas*

**8.51** Coloque os seguintes elementos em ordem crescente de primeira energia de ionização: Na, Cl, Al, S e Cs.

**8.52** Coloque os seguintes elementos em ordem crescente de primeira energia de ionização: F, K, P, Ca e Ne.

**8.53** Use o terceiro período da Tabela Periódica para ilustrar a variação das primeiras energias de ionização dos elementos quando nos deslocamos da esquerda para a direita. Explique a tendência.

**8.54** Em geral, a energia de ionização aumenta da esquerda para a direita ao longo de um dado período. O alumínio, contudo, tem uma energia de ionização menor do que a do magnésio. Explique.

**8.55** A primeira e a segunda energias de ionização do K são 419 kJ/mol e 3052 kJ/mol e as do Ca são 590 kJ/mol e 1145 kJ/mol, respectivamente. Compare os valores e comente as diferenças.

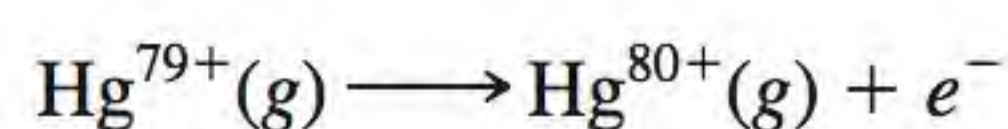
**8.56** Dois átomos têm configurações eletrônicas $1s^2 2s^2 2p^6$ e $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. A primeira energia de ionização de um é 2080 kJ/mol, e a do outro é 496 kJ/mol. Relacione cada energia de ionização a uma das configurações eletrônicas dadas. Justifique a sua escolha.

**8.57** Um íon do tipo do hidrogênio é um íon que contém apenas um elétron. As energias de um elétron em um íon do tipo do hidrogênio são dadas por

$$E_n = -(2{,}18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

**onde $n$ é o número quântico principal e $Z$ é o número atômico do elemento. Calcule a energia de ionização (em kJ/mol) do íon $He^+$.**

**8.58** O plasma é um estado da matéria que consiste em íons positivos no estado gasoso e elétrons. No estado plasma, um átomo de mercúrio pode ficar sem os seus 80 elétrons e, portanto, existiria como $Hg^{80+}$. Use a equação do Problema 8.57 para calcular a energia necessária para o último passo da ionização, isto é,

$$Hg^{79+}(g) \longrightarrow Hg^{80+}(g) + e^-$$

## Afinidade eletrônica

### *Questões de revisão*

**8.59** (a) Defina afinidade eletrônica. (b) As medidas de afinidade eletrônica são feitas com átomos no estado gasoso. Por quê? (c) A energia de ionização é sempre uma quantidade positiva, enquanto a afinidade eletrônica pode ser positiva ou negativa. Explique.

**8.60** Explique as tendências da afinidade eletrônica desde o alumínio ao cloro (ver Tabela 8.3).

### *Problemas*

**8.61** Coloque os elementos em cada um dos seguintes grupos em ordem crescente de afinidade eletrônica: (a) Li, Na, K; (b) F, Cl, Br, I; (c) O, Si, P, Ca, Ba.

**8.62** Especifique qual dos elementos a seguir você esperaria que tivesse a maior afinidade eletrônica e qual teria a menor: He, K, Co, S, Cl.

**8.63** Considerando as suas afinidades eletrônicas, você acha possível que os metais alcalinos formem um ânion como $M^-$, onde M representa um metal alcalino?

**8.64** Explique por que os metais alcalinos têm maior afinidade para elétrons do que os metais alcalino-terrosos.

## Variação das propriedades dos elementos representativos

### *Questões de revisão*

**8.65** O que significa relação diagonal? Indique dois pares de elementos que apresentam esta relação.

**8.66** Quais elementos são mais propensos a formar óxidos ácidos? E óxidos básicos? E óxidos anfóteros?

### *Problemas*

**8.67** Use os metais alcalinos e os metais alcalino-terrosos para mostrar como prever as propriedades químicas dos elementos apenas a partir das suas configurações eletrônicas.

**8.68** Com base no seu conhecimento da química dos metais alcalinos, preveja algumas propriedades do frâncio, o último membro do grupo.

**8.69** Como um grupo, os gases nobres são muito estáveis quimicamente (são conhecidos apenas compostos do Kr e do Xe). Utilize os conceitos de blindagem e de carga nuclear efetiva para explicar por que os gases nobres tendem a não ceder nem aceitar elétrons adicionais.

**8.70** Por que os elementos do Grupo 11 são mais estáveis do que os do Grupo 1, embora pareçam ter a mesma configuração eletrônica externa $ns^1$, onde $n$ é o número quântico principal da camada exterior?

**8.71** Como as propriedades químicas dos óxidos variam da esquerda para a direita ao longo de um período? E de cima para baixo dentro de um dado grupo?

**8.72** Escreva as equações balanceadas para as reações entre cada um dos óxidos a seguir e a água: (a) $Li_2O$, (b) $CaO$, (c) $SO_3$.

**8.73** Escreva as fórmulas e o nome dos compostos binários de hidrogênio dos elementos do segundo período (Li a F). Descreva como as propriedades físicas e químicas destes compostos variam da esquerda para a direita ao longo do período.

**8.74** Qual é o óxido mais básico, MgO ou BaO? Por quê?

## *Problemas adicionais*

**8.75** Diga se cada uma das propriedades dos elementos representativos aumenta ou diminui geralmente (a) da esquerda para a direita ao longo do período e (b) de cima para baixo dentro de um dado grupo: caráter metálico, tamanho atômico, energia de ionização, acidez dos óxidos.

**8.76** Recorrendo à Tabela Periódica, dê o nome de (a) um elemento halogênio do quarto período, (b) um elemento semelhante ao fósforo em propriedades químicas, (c) o metal mais reativo do quinto período, (d) um elemento que tem o número atômico menor do que 20 e é semelhante ao estrôncio.

**8.77** Escreva as equações que representam os seguintes processos:

(a) A afinidade eletrônica do $S^-$.

(b) A terceira energia de ionização do titânio.

(c) A afinidade eletrônica do $Mg^{2+}$.

(d) A energia de ionização do $O^{2-}$.

**8.78** Liste todos os íons comuns dos elementos representativos e dos metais de transição que são isoeletrônicos com o Ar.

**8.79** Escreva as fórmulas empíricas (ou moleculares) dos compostos que os elementos do terceiro período (do sódio ao cloro) devem formar com (a) oxigênio molecular e (b) cloro molecular. Em cada caso diga se o composto deve ter caráter iônico ou molecular.

**8.80** O elemento M é um metal brilhante e muito reativo (ponto de fusão 63°C) e o elemento X é um não metal muito reativo (ponto de fusão −7,2°C). Eles reagem para formar um composto com a fórmula empírica MX, um sólido branco, quebradiço e que funde a 734°C. Quando dissolvida em água ou quando no estado fundido, a substância conduz eletricidade. Ao borbulhar cloro através de uma solução aquosa contendo MX, aparece um líquido vermelho acastanhado e formam-se íons $Cl^-$. A partir destas observações, identifique M e X. (Talvez seja necessário consultar um livro de tabelas de química para ver os pontos de fusão.)

**8.81** Relacione cada elemento da direita com a sua descrição à esquerda:

| | |
|---|---|
| (a) Um líquido vermelho escuro | Cálcio (Ca) |
| (b) Um gás incolor que entra em combustão com o oxigênio | Ouro (Au)<br>Hidrogênio ($H_2$) |
| (c) Um metal reativo que ataca a água | Argônio (Ar)<br>Bromo ($Br_2$) |
| (d) Um metal brilhante usado em ourivesaria | |
| (e) Um gás inerte | |

**8.82** Agrupe as espécies seguintes em pares isoeletrônicos: $O^+$, Ar, $S^{2-}$, Ne, Zn, $Cs^+$, $N^{3-}$, $As^{3+}$, N, Xe.

**8.83** Em qual dos seguintes grupos as espécies estão escritas em ordem decrescente de raio? (a) Be, Mg, Ba, (b) $N^{3-}$, $O^{2-}$, $F^-$, (c) $Tl^{3+}$, $Tl^{2+}$, $Tl^+$.

**8.84** Qual das propriedades a seguir apresenta uma variação periódica clara? (a) primeira energia de ionização, (b) massa molar dos elementos, (c) número de isótopos de um elemento, (d) raio atômico.

**8.85** Quando se borbulha dióxido de carbono em uma solução límpida de hidróxido de cálcio, a solução torna-se leitosa. Escreva a equação da reação e explique como ela ilustra que o $CO_2$ é um óxido ácido.

**8.86** São dadas quatro substâncias: um líquido vermelho fumegante, um sólido escuro de aspecto metálico, um gás amarelo-claro e um gás amarelo-esverdeado que ataca o vidro. Tem-se a informação de que estas substâncias são os quatro primeiros membros do Grupo 17, os halogênios. Diga o nome de cada um deles.

**8.87** Calcule a variação de energia dos seguintes processos:

(a) $Na(g) + Cl(g) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$

(b) $Ca(g) + 2Br(g) \longrightarrow Ca^{2+}(g) + 2Br^-(g)$

**8.88** Calcule a variação de energia dos seguintes processos:

(a) $Mg(g) + 2F(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + 2F^-(g)$

(b) $2Al(g) + 3O(g) \longrightarrow 2Al^{3+}(g) + 3O^{2-}(g)$

**A afinidade eletrônica do $O^-$ é −844 kJ/mol.**

**8.89** Para cada par listado de elementos, indique três propriedades que mostram a sua semelhança química: (a) sódio e potássio e (b) cloro e bromo.

**8.90** Indique o nome do elemento que forma compostos, em condições apropriadas, com todos os outros elementos da Tabela Periódica, exceto He, Ne e Ar.

**8.91** Explique por que a primeira afinidade eletrônica do enxofre é 200 kJ/mol mas a segunda é −649 kJ/mol.

**8.92** O íon $H^-$ e o átomo de He têm dois elétrons 1*s* cada. Qual das duas espécies é maior? Justifique.

**8.93** Preveja os produtos dos óxidos a seguir com água: $Na_2O$, BaO, $CO_2$, $N_2O_5$, $P_4O_{10}$, $SO_3$. Escreva uma equação para cada uma das reações. Especifique se os óxidos são ácidos, básicos ou anfóteros.

**8.94** Escreva as fórmulas e os nomes dos óxidos dos elementos do segundo período (Li a N). Identifique os óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros.

**8.95** Diga se cada um dos elementos a seguir é um gás, um líquido ou um sólido nas condições atmosféricas. Diga também se eles existem na forma elementar como átomos, como moléculas ou como uma rede tridimensional: Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br.

**8.96** Quais são os fatores que justificam a natureza única do hidrogênio?

**8.97** O ar em uma nave ou em um submarino precisa ser purificado do dióxido de carbono exalado. Escreva as equações para as reações entre o dióxido de carbono e (a) óxido de lítio ($Li_2O$), (b) peróxido de sódio ($Na_2O_2$) e (c) superóxido de potássio ($KO_2$).

**8.98** A fórmula para calcular as energias de um elétron em um íon do tipo hidrogênio é dada no Problema 8.57. Esta equação não pode ser aplicada a átomos com muitos elétrons. Uma forma de modificá-la para átomos mais complexos é substituir $Z$ por $(Z - \sigma)$, onde $Z$ é o número atômico e $\sigma$ é uma quantidade adimensional positiva chamada constante de blindagem. Considere o átomo de hélio como exemplo. O significado físico de $\sigma$ é que ele representa a medida da blindagem que os dois elétrons $1s$ exercem um sobre o outro. Assim, a quantidade $(Z - \sigma)$ é apropriadamente chamada "carga nuclear efetiva". Calcule o valor de $\sigma$ se a primeira energia de ionização do hélio for $3{,}94 \times 10^{-18}$ J por átomo. (Nos seus cálculos, ignore o sinal menos na equação dada.)

**8.99** Por que os gases nobres têm afinidades eletrônicas negativas?

**8.100** O raio atômico do K é 227 pm e o do $K^+$ é 133 pm. Calcule a porcentagem de diminuição de volume que ocorre quando K $(g)$ é convertido a $K^+(g)$. [O volume de uma esfera é $(\frac{4}{3})\pi r^3$, onde $r$ é o raio da esfera.]

**8.101** O raio atômico do F é 72 pm e o do $F^-$ é 133 pm. Calcule a porcentagem de aumento de volume que ocorre quando $F(g)$ é convertido em $F^-(g)$. (Ver Problema 8.100 para o volume de uma esfera.)

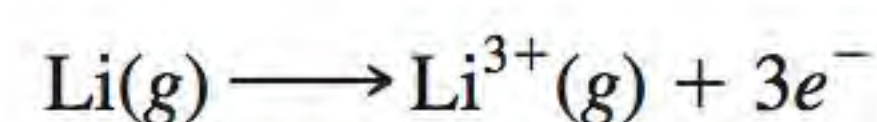
**8.102** A técnica chamada de espectroscopia fotoeletrônica é usada para medir as energias de ionização dos átomos. Uma amostra é irradiada com luz ultravioleta e os elétrons são ejetados da camada de valência. São medidas as energias cinéticas dos elétrons ejetados. Como a energia do fóton UV e a energia cinética do elétron são conhecidas, podemos escrever

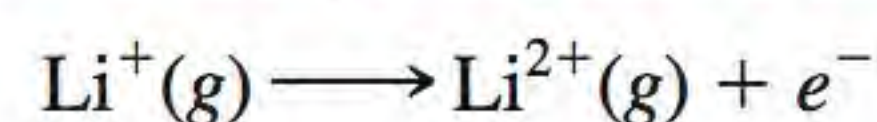
$$h\nu = EI + \frac{1}{2}mu^2$$

**onde $\nu$ é a frequência da luz UV, e $m$ e $u$ são a massa e a velocidade do elétron, respectivamente. Em uma experiência, verificou-se que a energia cinética do elétron ejetado do potássio era $5{,}34 \times 10^{-19}$ J usando uma fonte UV de comprimento de onda 162 nm. Calcule a energia de ionização do potássio. Como é possível ter certeza de que esta energia de ionização corresponde à do elétron na camada de valência (isto é, à do elétron mais fracamente ligado)?**

**8.103** Recorrendo ao texto *Química em Ação* na página 360, responda as seguintes questões. (a) Por que demorou tanto tempo para se descobrir o primeiro gás nobre (argônio) na Terra? (b) Uma vez descoberto o argônio, por que demorou relativamente pouco tempo para se descobrir os demais gases nobres? (c) Por que o hélio não foi isolado pela destilação fracionada do ar líquido?

**8.104** A energia necessária para o processo a seguir é $1{,}96 \times 10^4$ kJ/mol:

$$Li(g) \longrightarrow Li^{3+}(g) + 3e^-$$

**Se a primeira energia de ionização do lítio for 520 kJ/ml, calcule a segunda energia de ionização do lítio, isto é, a energia necessária para o processo**

$$Li^+(g) \longrightarrow Li^{2+}(g) + e^-$$

**(*Sugestão:* é necessária a equação do Problema 8.57.)**

**8.105** Um elemento X reage com o hidrogênio a 200°C para formar um composto Y. Quando Y é aquecido a uma temperatura superior, decompõe-se no elemento X e em hidrogênio na razão de 559 mL de $H_2$ (medidos em condições CPTP) para 1,00 g de X reagido. X também se combina com o cloro para formar um composto Z que contém 63,89% em massa de cloro. Deduza a identidade de X.

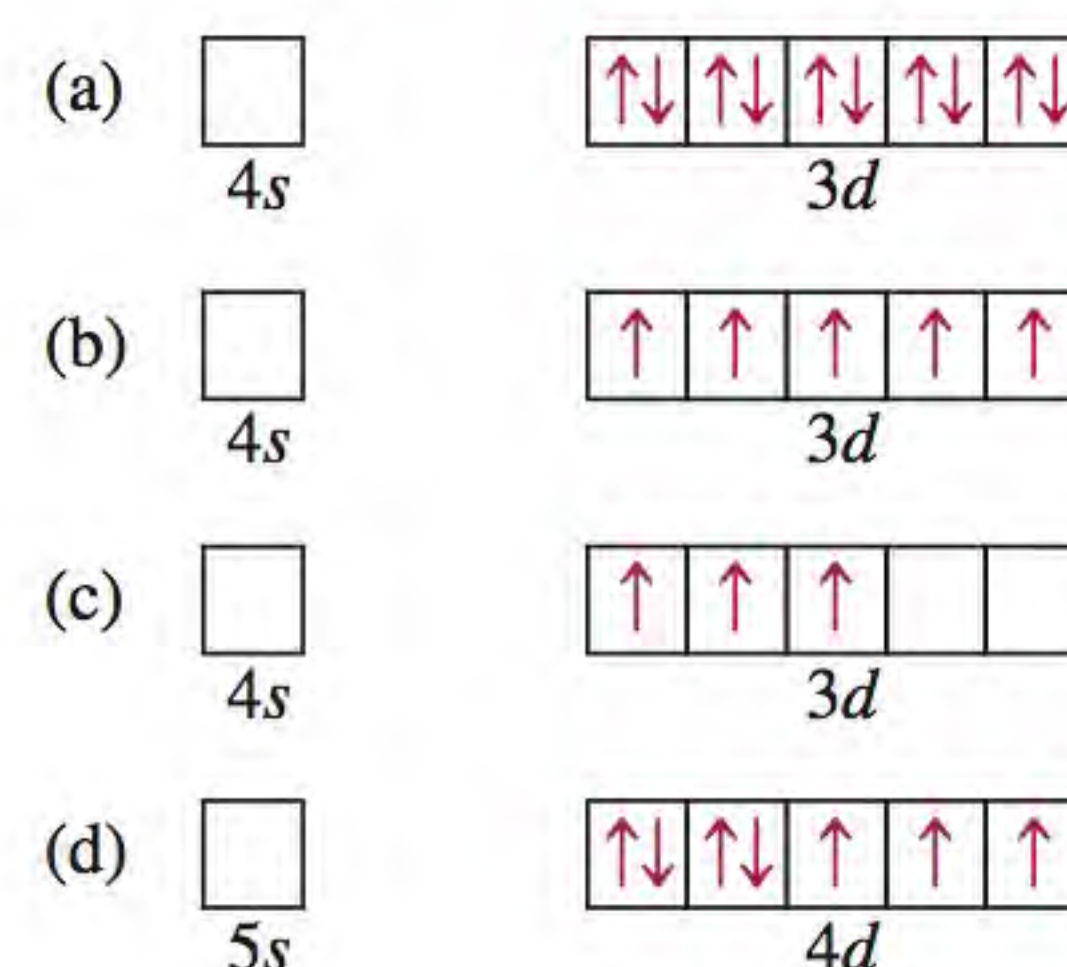
**8.106** Dá-se a um aluno amostras de três elementos, X, Y e Z, que poderiam ser um metal alcalino, um membro do Grupo 14 e um membro do Grupo 15. Ele faz as observações a seguir: o elemento X tem um brilho metálico, conduz eletricidade e reage lentamente com o ácido clorídrico para produzir hidrogênio gasoso. O elemento Y é um sólido amarelo-claro que não conduz eletricidade. O elemento Z tem um brilho metálico, conduz eletricidade e, quando exposto ao ar, forma lentamente um pó branco. Uma solução do pó branco em água é básica. Destas observações, o que você pode concluir acerca dos elementos?

**8.107** Identique os íons cujos diagramas dos orbitais dos elétrons de valência são apresentados a seguir. As cargas dos íons são: (a) 1+, (b) 3+, (c) 4+, (d) 2+.

(a) [ ] $4s$ — [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓] $3d$

(b) [ ] $4s$ — [↑][↑][↑][↑][↑] $3d$

(c) [ ] $4s$ — [↑][↑][↑][ ][ ] $3d$

(d) [ ] $5s$ — [↑↓][↑↓][↑][↑][↑] $4d$

**8.108** Qual é a afinidade eletrônica do íon $Na^+$?

**8.109** As energias de ionização do sódio (em kJ/mol), começando pela primeira e acabando na décima primeira, são 495,9, 4560, 6900, 9540, 13 400, 16 600, 20 120, 25 490, 28 930, 141 360, 170 000. Faça um gráfico do logaritmo das energias de ionização (eixo $y$) em fun-

ção do número de ionização (eixo $x$); por exemplo, log 495,5 é representado contra 1 (designado por $EI_1$, a primeira energia de ionização), log 4560 é representado contra 2 (designado por $EI_2$, a segunda energia de ionização) e assim por diante. (a) Designe $EI_1$ até $EI_{11}$ com os elétrons em orbitais como 1$s$, 2$s$, 2$p$ e 3$s$. (b) O que você pode deduzir acerca das camadas eletrônicas a partir das quebras na curva?

**8.110** Experimentalmente, é possível determinar a afinidade eletrônica de um elemento usando luz laser para ionizar um ânion do elemento na fase gasosa:

$$X^-(g) + h\nu \longrightarrow X(g) + e^-$$

**Recorrendo a Tabela 8.3, calcule o comprimento de onda do fóton (em nanômetros) correspondente à afinidade eletrônica do cloro. Em que região do espectro se situa este comprimento de onda?**

**8.111** Explique, em termos de configuração eletrônica, por que o $Fe^{2+}$ é mais facilmente oxidado a $Fe^{3+}$ do que o $Mn^{2+}$ a $Mn^{3+}$.

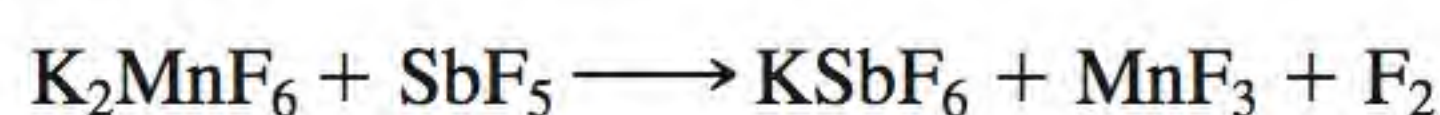
**8.112** A entalpia de atomização padrão de um elemento é a energia necessária para converter um mol de um elemento na sua forma mais estável a 25°C a um mol de gás monoatômico. Sabendo que a entalpia de atomização padrão do sódio é 108,4 kJ/mol, calcule a energia em quilojoules necessária para converter um mol de sódio metálico a 25°C a um mol de íons $Na^+$ gasosos.

**8.113** Escreva as fórmulas e os nomes dos hidretos dos seguintes elementos do segundo período: Li, C, N, O, F. Preveja as suas reações com a água.

**8.114** Com base no conhecimento da configuração eletrônica do titânio, diga qual dos seguintes compostos de titânio tem menor possibilidade de existir: $K_3TiF_6$, $K_2Ti_2O_5$, $TiCl_3$, $K_2TiO_4$, $K_2TiF_6$.

**8.115** Indique o nome de um elemento do Grupo 1 ou do Grupo 2 que é um constituinte importante das substâncias a seguir: (a) remédio para a indigestão ácida, (b) refrigerante em reatores nucleares, (c) sal de Epsom, (d) fermento, (e) pólvora, (f) liga leve, (g) fertilizante que também neutraliza a chuva ácida, (h) cimento e (i) granulado para estradas congeladas. Talvez você tenha de pedir mais informações sobre alguns desses itens ao seu professor.

**8.116** Nas reações de deslocamento de halogênios, um elemento halogênio pode ser gerado pela oxidação dos seus ânions por um halogênio que esteja acima dele na Tabela Periódica. Isto significa que não há uma forma de preparar flúor elementar, pois ele é o primeiro membro do Grupo 17. De fato, durante muitos anos, a única maneira de produzir flúor elementar era oxidar os íons $F^-$ por via eletrolítica. Então, em 1986, um químico anunciou que, ao reagir o hexafluoromanganato (IV) de potássio ($K_2MnF_6$) com o pentafluoreto de antimônio ($SbF_5$) a 150°C, ele tinha gerado flúor elementar. Faça o balanceamento a seguinte equação que representa a reação:

$$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$

**8.117** Escreva a equação para a preparação de (a) oxigênio molecular, (b) amônia, (c) dióxido de carbono, (d) hidrogênio molecular, (e) óxido de cálcio. Indique os estados físicos dos reagentes e dos produtos em cada equação.

**8.118** Escreva as fórmulas químicas dos óxidos de nitrogênio com os números de oxidação a seguir: +1, +2, +3, +4, +5. (*Sugestão:* há *dois* óxidos de nitrogênio com número de oxidação +4.)

**8.119** A maior parte dos íons dos metais de transição são coloridos. Por exemplo, uma solução de $CuSO_4$ é azul. Como você pode mostrar que a cor azul se deve aos íons $Cu^{2+}$ e não aos íons $SO_4^{2-}$?

**8.120** Em geral, o raio atômico e a energia de ionização têm tendências periódicas opostas. Por quê?

**8.121** Explique por que a afinidade eletrônica do nitrogênio é aproximadamente zero, enquanto os elementos de ambos os lados, o carbono e o oxigênio, têm afinidades eletrônicas apreciáveis e positivas.

**8.122** Considere os halogênios cloro, bromo e iodo. Os pontos de fusão e de ebulição do cloro são −101,0°C e −34,6°C, enquanto os do iodo são 113,5°C e 184,4°C, respectivamente. Assim, o cloro é um gás e o iodo é um sólido nas condições atmosféricas normais. Faça uma estimativa para o ponto de fusão e de ebulição do bromo. Compare os seus valores com os tabelados.

**8.123** Escreva a equação balanceada que descreve a reação do rubídio (Rb) com (a) $H_2O(l)$, (b) $Cl_2(g)$, (c) $H_2(g)$.

**8.124** As energias de ionização (EI) dos primeiros quatro elétrons de um elemento representativo são 738,1 kJ/mol, 1450 kJ/mol, 7730 kJ/mol e 10 500 kJ/mol. Caracterize o elemento de acordo com o grupo da Tabela Periódica.

**8.125** Pouco se sabe da química do astato, o último membro do Grupo 17. Descreva as características físicas que você espera que este halogênio tenha. Preveja os produtos da reação entre o astateto de sódio (NaAt) e o ácido sulfúrico. (*Sugestão:* o ácido sulfúrico é um agente oxidante.)

**8.126** Tal como discutido neste capítulo, a massa atômica do argônio é maior do que a do potássio. Esta observação criou problemas no princípio do desenvolvimento da Tabela Periódica porque significava que o argônio deveria ser colocado depois do potássio. (a) Como esta dificuldade foi resolvida? (b) A partir dos seguintes dados, calcule as massas atômicas médias do argônio e do potássio: Ar-36 (35,9675 u; 0,337%), Ar-38 (37,9627 u; 0,063%), Ar-40 (39,9624 u; 99,6%); K-39 (38,9637 u; 93,258%), K-40 (39,9640 u; 0,0117%), K-41 (40,9618 u; 6,730%).

**8.127** Calcule o comprimento de onda máximo da luz (em nanômetros) necessário para ionizar um único átomo de sódio.

**8.128** Preveja o número atômico e a configuração eletrônica do estado fundamental do membro seguinte dos metais alcalinos depois do frâncio.

**8.129** Por que os elementos com energias de ionização elevadas também têm afinidades eletrônicas mais positivas?

Que grupo de elementos seria uma exceção a esta generalização?

**8.130** As primeiras quatro energias de ionização de um elemento são aproximadamente 579 kJ/mol, 1980 kJ/mol, 2963 kJ/mol e 6180 kJ/mol. A que grupo da Tabela Periódica pertence este elemento?

**8.131** Alguns químicos pensam que o hélio deveria ser chamado "hélion". Por quê?

**8.132** (a) A fórmula do hidrocarboneto mais simples é $CH_4$ (metano). Preveja as fórmulas dos compostos mais simples formados entre o hidrogênio e os elementos a seguir: silício, germânio, estanho e chumbo. (b) O hidreto de sódio (NaH) é um composto iônico. Você acha que o hidreto de rubídio (RbH) seria mais ou menos iônico do que o NaH? (c) Preveja a reação entre o rádio (Ra) e a água. (d) Quando exposto ao ar, o alumínio forma uma camada de óxido ($Al_2O_3$) que protege o metal da corrosão. Que metal do Grupo 2 você esperaria que manifestasse uma propriedade semelhante? Por quê?

**8.133** Escreva equações que demonstrem que o hidrogênio molecular pode ser simultaneamente um agente redutor e oxidante.

**8.134** O $Mg^{2+}$ e o $Ca^{2+}$ são ambos íons biológicos importantes. Uma das suas funções é a de se ligar com os grupos fosfato das moléculas de ATP ou com os aminoácidos das proteínas. A tendência que os metais do Grupo 2 têm de se ligar aos ânions aumenta na seguinte ordem $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$. Explique a tendência.

**8.135** Relacione cada elemento da direita com a sua descrição à esquerda:

| | |
|---|---|
| (a) Um gás amarelo pálido que reage com a água. | Nitrogênio ($N_2$)<br>Boro (B) |
| (b) Um metal macio que reage com a água para produzir hidrogênio | Alumínio (Al)<br>Flúor ($F_2$) |
| (c) Um semimetal duro que tem um ponto de fusão elevado. | Sódio (Na) |
| (d) Um gás incolor e inodoro. | |
| (e) Um metal que é mais reativo do que o ferro, mas não se corrói no ar. | |

**8.136** Discorra sobre a importância da Tabela Periódica. Dê particular atenção ao significado da posição de um elemento na tabela e o modo como a posição se relaciona com as propriedades físicas e químicas do elemento.

**8.137** Em um gráfico, represente a carga nuclear efetiva (ver p. 336) e o raio atômico (ver Figura 8.5) em função do número atômico para os elementos do segundo período: Li a Ne. Comente as tendências.

**8.138** Uma forma alotrópica de um elemento X é um sólido cristalino incolor. A reação de X com excesso de oxigênio produz um gás incolor. Este gás dissolve-se em água para dar uma solução ácida. Escolha um dos elementos que corresponde a X: (a) enxofre, (b) fósforo, (c) carbono, (d) boro e (e) silício.

**8.139** Quando o metal magnésio entra em combustão com o ar, ele forma dois produtos, A e B. A reage com a água formando uma solução básica; B reage com a água formando uma solução semelhante à de A e um gás de cheiro penetrante. Identifique A e B e escreva as equações para as reações. (*Sugestão:* ver texto *Química em ação* na página 360.)

**8.140** A energia de ionização de um certo elemento é 412 kJ/mol. No entanto, quando os átomos deste elemento estão no primeiro estado excitado, a energia de ionização é somente 126 kJ/mol. Com base nesta informação, calcule o comprimento de onda da luz emitida na transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental.

**8.141** Utilize os seus conhecimentos de termoquímica para calcular $\Delta H$ dos seguintes processos: (a) $Cl^-(g) \longrightarrow Cl^+(g) + 2e^-$ e (b) $K^+(g) + 2e^- \longrightarrow K^-(g)$.

**8.142** Refira-se a Tabela 8.2 para explicar por que razão a primeira energia de ionização do hélio é menor do que o dobro da energia de ionização do hidrogênio, mas a segunda energia de ionização do hélio é maior do que o dobro da energia de ionização do hidrogênio. [*Sugestão:* de acordo com a lei de Coulomb, a energia entre duas cargas $Q_1$ e $Q_2$ separadas pela distância $r$ é proporcional a $(Q_1Q_2/r)$.]

**8.143** Conforme mencionado no Capítulo 3 (p. 105), o nitrato de amônio ($NH_4NO_3$) é o fertilizante mais utilizado mundialmente que contém o maior teor de nitrogênio. Descreva como você prepararia este composto se lhe dessem apenas o ar e a água como materiais de partida. Nesta tarefa você terá à sua disposição quaisquer dispositivos necessários.

**8.144** Uma das formas de estimar a carga efetiva ($Z_{ef}$) de um átomo com muitos elétrons é pela equação $EI_1 = (1312 \text{ kJ/mol})(Z_{ef}^2/n^2)$ onde $EI_1$ é a primeira energia de ionização e $n$ é o número quântico principal da camada onde está o elétron. Utilize esta equação para calcular as cargas efetivas do Li, Na e K. Calcule também $Z_{ef}/n$ de cada metal. Comente os seus resultados.

**8.145** Para impedir a formação de óxidos, peróxidos e superóxidos, os metais alcalinos são por vezes armazenados em atmosfera inerte. Qual dos seguintes gases não deve ser usado para o lítio: Ne, Ar, $N_2$ ou Kr? Justifique. (*Sugestão:* conforme mencionado neste capítulo, o Li e o Mg têm uma relação diagonal. Compare os compostos comuns destes dois elementos.)

**8.146** Descreva a função biológica no corpo humano dos elementos apresentados na Tabela Periódica a seguir. (Talvez você tenha de pesquisar em *sites* da Internet, por exemplo, www.webelements.com.)

| H | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | C | N | O | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | P | S | Cl | |
| K | Ca | | | | Cr | Mn | Fe | Co | | Cu | Zn | | | | | Br | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | I | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

## Interpretação, modelagem e estimativa

**8.147** Considere os primeiros 18 elementos, do hidrogênio até o argônio. Você esperaria que os átomos de metade deles fossem diamagnéticos e que os átomos da outra metade fossem paramagnéticos? Explique.

**8.148** Compare a energia de ligação do césio (206 kJ/mol) com a sua primeira energia de ionização (376 kJ/mol). Explique a diferença.

**8.149** O único composto confirmado do radônio é o difluoreto de radônio, $RnF_2$. Uma razão pela qual é difícil estudar a química do radônio é a de que todos os seus isótopos são radioativos, logo, é perigoso manipular a substância. Você consegue sugerir outra razão para a existência de tão poucos compostos de radônio? (*Sugestão:* as desintegrações radioativas são processos exotérmicos).

**8.150** O arsênio (As) não é essencial para o corpo humano. (a) Considerando o seu posicionamento na Tabela Periódica, sugira uma razão para a sua toxicidade. (b) Quando o arsênio é introduzido no organismo humano, ele rapidamente aparece nos folículos do cabelo em crescimento. Este fato permitiu que os investigadores criminais resolvessem muitos assassinatos misteriosos pela análise dos cabelos das vítimas. Em que outros locais se pode procurar a acumulação do elemento se se suspeitar de envenenamento por arsênio?

**8.151** Os pontos de ebulição do neônio e do criptônio são $-245{,}9°C$ e $-152{,}9°C$, respectivamente. Utilizando estes dados, estime o ponto de ebulição do argônio.

**8.152** Utilize os seguintes dados de pontos de ebulição para estimar o ponto de ebulição do frâncio:

| Metal | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ponto de ebulição (°C) | 1347 | 882,9 | 774 | 688 | 678,4 | ? |

**8.153** A diferença de energia entre os níveis 6*s* e 5*d* no ouro é $4{,}32 \times 10^{-19}$ J. Com base nesta informação, determine a cor do vapor de ouro. (*Sugestão:* você terá de se familiarizar com a noção de cor complementar; ver Figura 23.18.)

**8.154** Calcule o volume de 1 mol de átomos de K (ver Figura 8.5) e compare o resultado utilizando a densidade do K ($0{,}856$ g/cm$^3$). Justifique a diferença.

## Respostas dos exercícios

8.1 (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, (b) é um elemento representativo, (c) diamagnético. 8.2 Li > Be > C. 8.3 (a) $Li^+$, (b) $Au^{3+}$, (c) $N^{3-}$. 8.4 (a) N, (b) Mg. 8.5 Não. 8.6 (a) anfótero, (b) ácido, (c) básico.

# 9 Ligação química I: Conceitos básicos

Lewis esboçou primeiro a sua ideia sobre a regra do octeto no verso de um envelope



## Neste capítulo

- Nosso estudo das ligações químicas começa com a apresentação dos símbolos de Lewis que mostram os elétrons de valência de um átomo. (9.1)
- Depois estudamos as ligações iônicas e aprendemos como determinar a energia de rede, que é uma medida da estabilidade dos compostos iônicos. (9.2 e 9.3)
- A seguir abordamos a formação das ligações covalentes. Aprendemos a escrever as estruturas de Lewis, determinadas pela regra do octeto. (9.4)
- Vemos que a eletronegatividade é um conceito importante para a compreensão das propriedades das moléculas. (9.5)
- Continuamos a praticar a escrita das estruturas de Lewis para moléculas e íons e a usar as cargas formais para estudar a distribuição dos elétrons nestas espécies. (9.6 e 9.7)
- Aprendemos aspectos adicionais sobre a escrita das estruturas de Lewis, em termos de estruturas de ressonância, que são estruturas de Lewis alternativas para as moléculas. Vemos também que há exceções à regra do octeto. (9.8 e 9.9)
- Terminamos o capítulo com uma análise da força das ligações covalentes, o que leva à utilização das entalpias de ligação para determinar a entalpia de uma reação. (9.10)

Por que os átomos de elementos diferentes reagem? Que forças são responsáveis pelas ligações entre os átomos nas moléculas e entre os íons nos compostos iônicos? Que formas eles assumem? Estas são algumas das questões colocadas neste capítulo e no Capítulo 10. Começamos analisando os dois tipos de ligações – iônica e covalente – e as forças responsáveis por essas ligações.

## 9.1 Símbolos de Lewis

O desenvolvimento da Tabela Periódica e do conceito de configuração eletrônica forneceu aos químicos uma base lógica para explicar a formação de moléculas e de compostos. Esta explicação, formulada por Gilbert Lewis,[1] defende que os átomos se combinam de forma a alcançar a configuração eletrônica mais estável. A estabilidade máxima é atingida quando um átomo consegue tornar-se isoeletrônico com um gás nobre.

Quando os átomos interagem para formar uma ligação química, apenas as suas camadas mais externas entram em contato. Por esta razão, quando estudamos as ligações químicas, interessa-nos fundamentalmente os elétrons de valência dos átomos. Para seguir os elétrons em uma reação química e garantir que o número total de elétrons não seja alterado, os químicos utilizam um sistema de pontos para representar os elétrons, concebido por Lewis, e designado por símbolo de Lewis. De acordo com esta notação, um ***símbolo de Lewis*** *(ou um símbolo ponteado de Lewis*) consiste no símbolo de um elemento rodeado por um ponto para cada elétron de valência no átomo desse elemento*. A Figura 9.1 mostra os símbolos de Lewis para os elementos representativos e para os gases nobres. Note que, com exceção do hélio, o número de elétrons de valência que cada átomo possui coincide com o número do grupo para o elemento correspondente. Por exemplo, o Li é um elemento do Grupo 1 e tem um ponto que representa um elétron de valência; o Be, um elemento do Grupo 2, tem dois elé-

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | | | | | | | | | | | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | | | | | | | | | | | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | | | | | | | | | | | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | |

**Figura 9.1** Símbolos de Lewis para os elementos representativos e gases nobres. O número de pontos desemparelhados corresponde ao número de ligações que um átomo do elemento pode formar em um composto.

[1] Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico americano. Contribuiu muito para as áreas de ligações químicas, termodinâmica, ácidos e bases e espectroscopia. Apesar da importância do trabalho de Lewis, nunca lhe foi atribuído um Prêmio Nobel.

* N. de T.: De acordo com o original em inglês: "Lewis dot symbol".

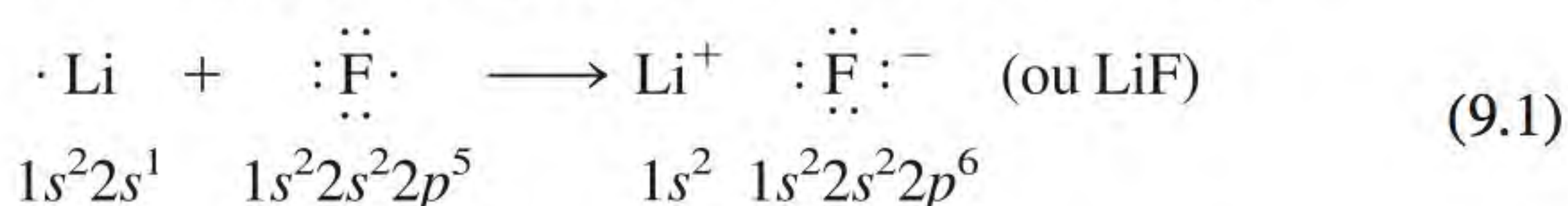
trons de valência (dois pontos) e assim por diante. Os elementos pertencentes ao mesmo grupo têm camadas externas com configurações eletrônicas semelhantes e, portanto, símbolos de Lewis semelhantes. Os metais de transição, os lantanídeos e os actinídeos têm camadas internas não completamente preenchidas e, em geral, não é possível escrever símbolos de Lewis simples.

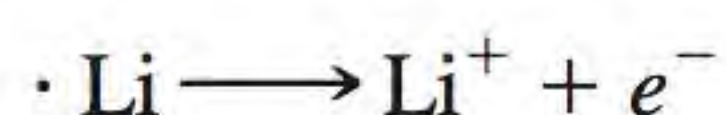
Neste capítulo vamos aprender a utilizar as configurações eletrônicas e a Tabela Periódica para prever o tipo de ligação que os átomos formam, assim como o número de ligações que o átomo de um dado elemento pode formar e a estabilidade do produto.

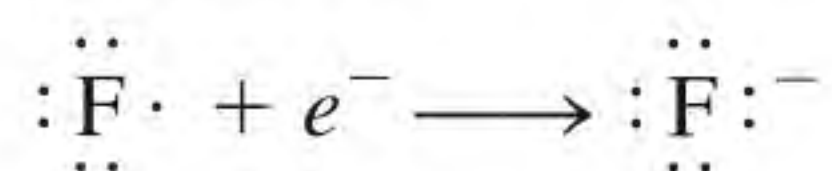
Fluoreto de lítio. O LiF (como muitos outros compostos iônicos) é obtido industrialmente pela purificação de minerais que contenham este composto.

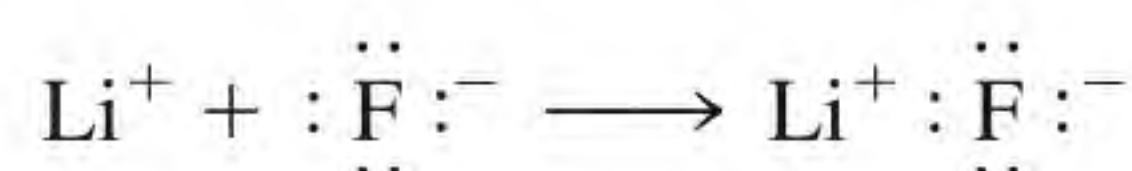
## 9.2 Ligação iônica

No Capítulo 8 vimos que os átomos dos elementos com energias de ionização baixas têm tendência a formar cátions, enquanto aqueles com afinidades eletrônicas altas tendem a formar ânions. Como regra, os elementos com maior probabilidade de formar cátions em compostos iônicos são os metais alcalinos e alcalino-terrosos e os elementos com maior probabilidade de formar ânions são os halogênios e o oxigênio. Consequentemente, uma vasta gama de compostos iônicos combina um metal do Grupo 1 ou do Grupo 2 com um halogênio ou com o oxigênio. Uma ***ligação iônica*** *é a força eletrostática que mantém os íons ligados em um composto iônico*. Considere, por exemplo, a reação entre o lítio e o flúor para formar fluoreto de lítio, um pó branco venenoso utilizado para baixar o ponto de fusão de soldas e na fabricação de cerâmica. A configuração eletrônica do lítio é $1s^22s^1$ e a do flúor é $1s^22s^22p^5$. Quando os átomos de lítio e flúor entram em contato, o elétron de valência $2s^1$ do lítio é transferido para o átomo de flúor. Usando símbolos de Lewis, representamos a reação como:

$$\underset{1s^22s^1}{\cdot\text{Li}} \quad + \quad \underset{1s^22s^22p^5}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\cdot} \longrightarrow \underset{1s^2}{\text{Li}^+} \quad \underset{1s^22s^22p^6}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}:^-} \quad \text{(ou LiF)} \tag{9.1}$$

Por comodidade, imagine que a reação ocorre em passos sucessivos – primeiro a ionização do lítio:

$$\cdot\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + e^-$$

seguida do aceite de um elétron pelo F:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}:^-$$

Finalmente, imagine que os dois íons separados se juntam para formar uma unidade LiF:

$$\text{Li}^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}:^- \longrightarrow \text{Li}^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}:^-$$

Note que a soma destas três equações é

$$\cdot\text{Li} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\cdot \longrightarrow \text{Li}^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}:^-$$

**Normalmente, escrevemos as fórmulas dos compostos iônicos sem mostrar as cargas. Os símbolos + e − são aqui usados para evidenciar a transferência de elétrons.**

que é igual à Equação (9.1). A ligação iônica no LiF é a atração eletrostática entre o íon de lítio carregado positivamente e o íon de flúor carregado negativamente. O composto é eletricamente neutro.

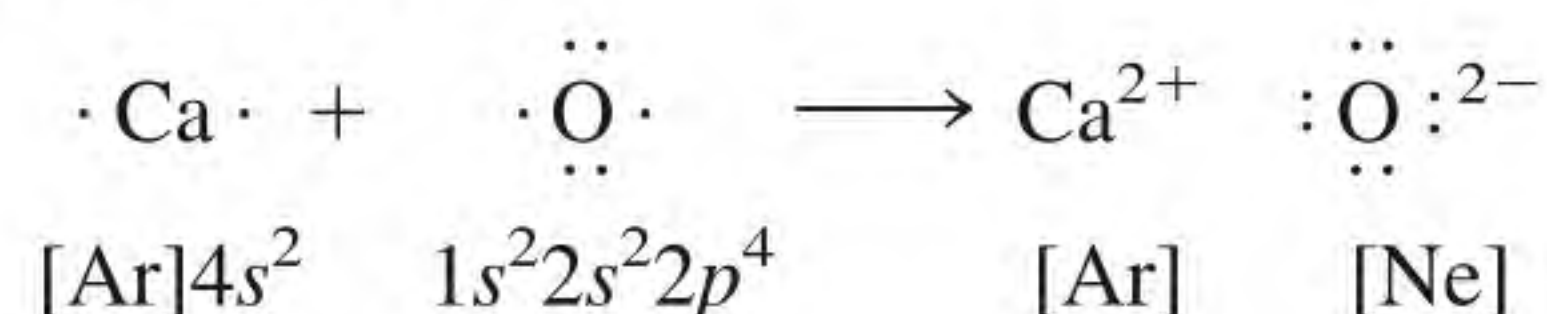
Há muitas outras reações comuns que levam à formação de ligações iônicas. Por exemplo, o cálcio entra em combustão em uma atmosfera de oxigênio para formar óxido de cálcio:

**Animação**
**Reações do magnésio e oxigênio**

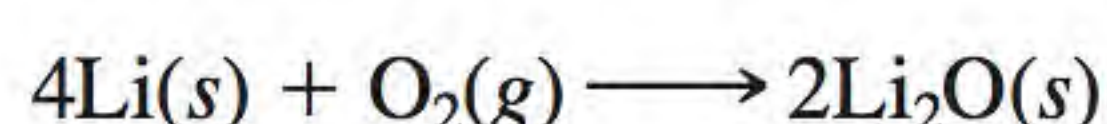
$$2\text{Ca}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CaO}(s)$$

Supondo que a molécula diatômica $O_2$ primeiro se dissocia em dois átomos separados (veremos a energética dessa etapa mais adiante), podemos representar a reação com símbolos de Lewis:

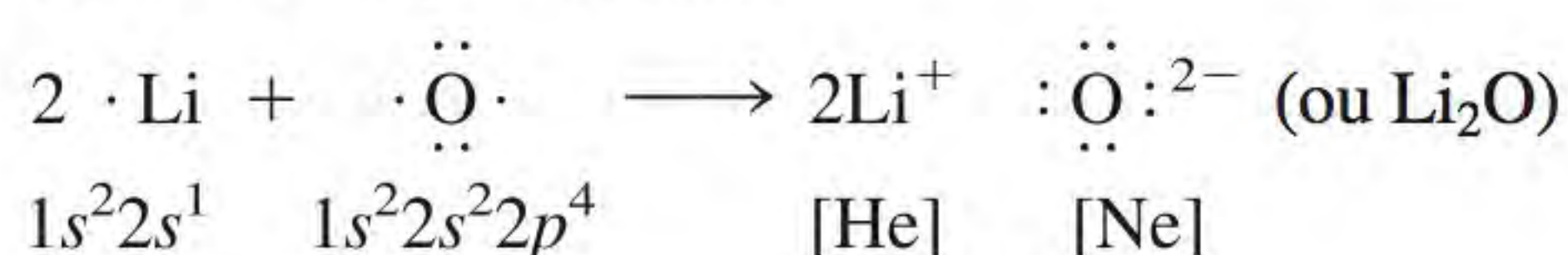
$$\cdot\text{Ca}\cdot \;+\; \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot \;\longrightarrow\; \text{Ca}^{2+} \;\; :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:^{2-}$$

$$[\text{Ar}]4s^2 \qquad 1s^22s^22p^4 \qquad [\text{Ar}] \qquad [\text{Ne}]$$

Há uma transferência de dois elétrons do átomo de cálcio para o átomo de oxigênio. Repare que o íon de cálcio daí resultante ($Ca^{2+}$) tem a configuração eletrônica do argônio, o íon óxido ($O^{2-}$) é isoeletrônico com o neônio e o composto (CaO) é eletricamente neutro.

Em muitos casos, o cátion e o ânion de um composto não têm as mesmas cargas. Por exemplo, quando o lítio entra em combustão em contato com o ar para formar óxido de lítio ($Li_2O$), a equação global é

$$4\text{Li}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{Li}_2\text{O}(s)$$

Usando símbolos de Lewis, escrevemos

$$2\;\cdot\text{Li} \;+\; \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot \;\longrightarrow\; 2\text{Li}^+ \;\; :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:^{2-} \;(\text{ou Li}_2\text{O})$$

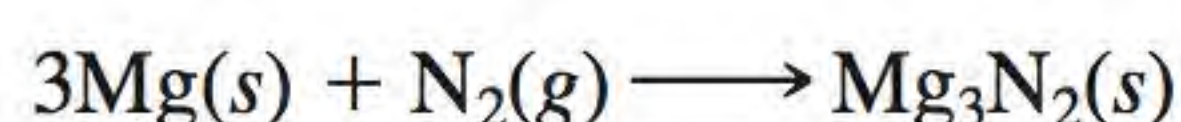
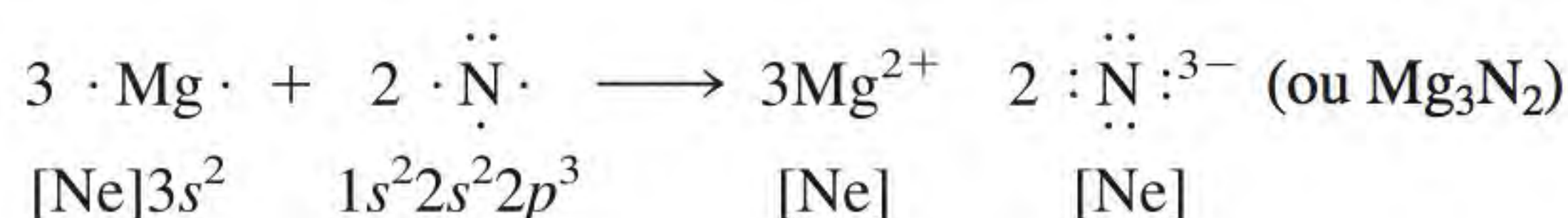
$$1s^22s^1 \qquad 1s^22s^22p^4 \qquad [\text{He}] \qquad [\text{Ne}]$$

Neste processo, o átomo de oxigênio recebe dois elétrons (um de cada um dos dois átomos de lítio) para formar o íon óxido. O íon $Li^+$ é isoeletrônico com o hélio.

Quando o magnésio reage com o nitrogênio a temperaturas elevadas, forma-se um composto sólido branco, o nitreto de magnésio ($Mg_3N_2$):

$$3\text{Mg}(s) + \text{N}_2(g) \longrightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2(s)$$

ou

$$3\;\cdot\text{Mg}\cdot \;+\; 2\;\cdot\ddot{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot \;\longrightarrow\; 3\text{Mg}^{2+} \;\; 2\;:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:^{3-} \;(\text{ou Mg}_3\text{N}_2)$$

$$[\text{Ne}]3s^2 \qquad 1s^22s^22p^3 \qquad [\text{Ne}] \qquad [\text{Ne}]$$

A reação envolve a transferência de seis elétrons (dois de cada átomo de Mg) para dois átomos de nitrogênio. Os íons magnésio ($Mg^{2+}$) e nitreto ($N^{3-}$) resultantes são ambos isoeletrônicos com o neônio. Visto que há três íons $+2$ e dois $-3$, as cargas estão equilibradas e o composto é eletricamente neutro.

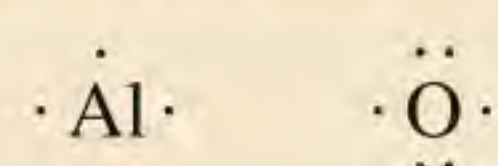
No Exemplo 9.1, aplicamos os símbolos de Lewis ao estudo da formação de um composto iônico.

## Exemplo 9.1

Utilize símbolos de Lewis para descrever a formação do óxido de alumínio ($Al_2O_3$).

***Estratégia*** Usamos a eletroneutralidade como guia para a escrita das fórmulas de compostos iônicos; isto é, o número total de cargas positivas nos cátions deve ser igual ao número total de cargas negativas nos ânions.

***Resolução*** De acordo com a Figura 9.1, os símbolos de Lewis para o Al e o O são

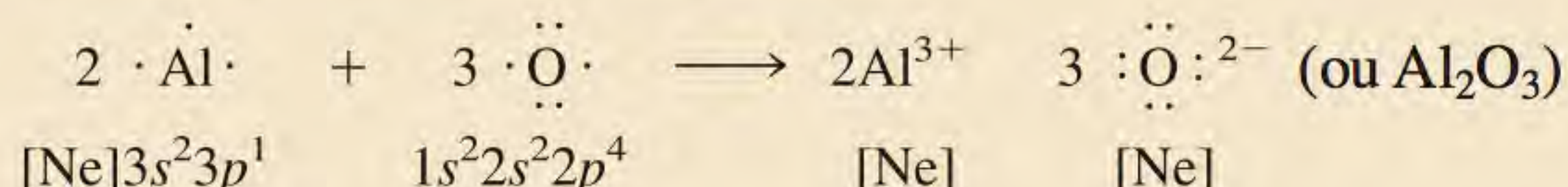
$$\cdot\dot{\text{Al}}\cdot \qquad \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot$$

Como o alumínio tende a formar o cátion ($Al^{3+}$) e o oxigênio o ânion ($O^{2-}$) em compostos iônicos, a transferência dos elétrons é do Al para o oxigênio. Há três elétrons de valência em cada átomo Al; cada átomo O necessita de dois elétrons para formar o íon $O^{2-}$, o qual é isoeletrônico com o neônio. Assim, a proporção mais simples entre

*(Continua)*

O mineral coríndom ($Al_2O_3$).

(*Continua*)

os íons $Al^{3+}$ e $O^{2-}$ que conduz à eletroneutralidade é 2:3; dois íons $Al^{3+}$ têm uma carga total de +6 e três íons $O^{2-}$ têm uma carga total de −6. Portanto, a fórmula empírica do óxido de alumínio é $Al_2O_3$, e a reação é

$$2\ \cdot\dot{\mathrm{Al}}\cdot \quad + \quad 3\ \cdot\ddot{\mathrm{O}}\cdot \longrightarrow 2\mathrm{Al}^{3+} \quad 3\ :\ddot{\mathrm{O}}:^{2-}\ (\text{ou } \mathrm{Al_2O_3})$$
$$[\mathrm{Ne}]3s^23p^1 \qquad 1s^22s^22p^4 \qquad [\mathrm{Ne}] \qquad [\mathrm{Ne}]$$

***Verificação*** Certifique-se de que o número de elétrons de valência (24) é o mesmo em ambos os lados da equação. Os subíndices em $Al_2O_3$ estão reduzidos aos menores números inteiros possíveis?

***Exercício*** Use a notação de Lewis para representar a formação do hidreto de bário.

Problemas semelhantes: 9.17, 9.18.

## 9.3 Energia de rede de compostos iônicos

Com base na energia de ionização e na afinidade eletrônica, conseguimos prever os elementos que mais provavelmente formam compostos iônicos, mas como avaliar a estabilidade de um composto iônico? A energia de ionização e a afinidade eletrônica são definidas para processos que ocorrem em fase gasosa, mas a 1 atm e 25°C todos os compostos iônicos são sólidos. O estado sólido é um ambiente muito diferente porque cada cátion em um sólido está rodeado por um número específico de ânions e vice-versa. Assim, a estabilidade global de um composto iônico sólido depende das interações de todos esses íons e não apenas da interação de um único cátion com um único ânion. Uma medida quantitativa da estabilidade de qualquer sólido iônico é a sua *energia de rede*, definida como a energia necessária para separar completamente um mol de um composto iônico sólido nos seus íons no estado gasoso (ver Seção 6.7).

A energia de rede é determinada pela carga dos íons e pela distância entre eles.

### Ciclo de Born-Haber para a determinação das energias de rede

A energia de rede não pode ser medida diretamente. No entanto, se conhecermos a estrutura e a composição de um composto iônico, podemos calcular a energia de rede do composto iônico usando a ***lei de Coulomb,***[2] a qual estabelece que *a energia potencial (E) entre dois íons é proporcional ao produto de suas cargas e inversamente proporcional à distância de separação entre elas*. Para um único íon $Li^+$ e um único íon $F^-$ separados pela distância $r$, a energia potencial do sistema é dada por

$$E \propto \frac{Q_{\mathrm{Li^+}}Q_{\mathrm{F^-}}}{r}$$
$$= k\frac{Q_{\mathrm{Li^+}}Q_{\mathrm{F^-}}}{r} \qquad (9.2)$$

Como energia = força × distância, a lei de Coulomb também pode ser enunciada como

$$F = k\frac{Q_{\mathrm{Li^+}}Q_{\mathrm{F^-}}}{r^2}$$

em que $F$ é a força entre os íons.

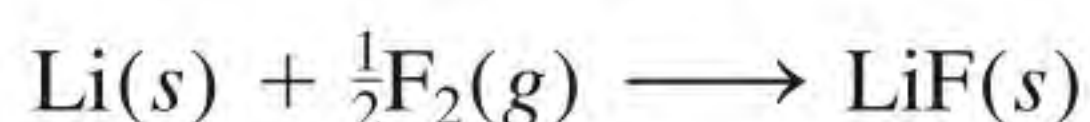
em que $Q_{\mathrm{Li^+}}$ e $Q_{\mathrm{F^-}}$ são as cargas dos íons $Li^+$ e $F^-$ e $k$ é a constante de proporcionalidade. Visto que $Q_{\mathrm{Li^+}}$ é positiva e $Q_{\mathrm{F^-}}$ é negativa, $E$ é uma quantidade negativa, e a formação de uma ligação iônica entre $Li^+$ e $F^-$ é um processo exotérmico. Consequentemente, é necessário fornecer energia para inverter o processo (em outras palavras, a energia de rede do LiF é positiva) e, portanto, um par ligado de $Li^+$ e $F^-$ é mais estável do que os íons $Li^+$ e $F^-$ separados.

Também podemos determinar a energia de rede indiretamente, supondo que a formação de um composto iônico se dá por uma série de passos. Este pro-

[2] Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Físico francês. Coulomb fez pesquisas em eletricidade e magnetismo e aplicou à eletricidade a lei do inverso do quadrado de Newton. Inventou, também, a balança de torsão.

cedimento, conhecido como ***ciclo de Born-Haber***, *relaciona as energias de rede de compostos iônicos com as energias de ionização, afinidades eletrônicas e outras propriedades atômicas e moleculares*. Baseia-se na lei de Hess (ver Seção 6.6). O ciclo de Born-Haber, desenvolvido por Max Born[3] e Fritz Haber,[4] define os vários passos que precedem a formação de um sólido iônico. Ilustraremos o seu uso para determinar a energia de rede do fluoreto de lítio.

Consideremos a reação entre o lítio e o flúor:

$$\mathrm{Li}(s) + \tfrac{1}{2}\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{LiF}(s)$$

A variação da entalpia padrão para esta reação é −594,1 kJ/mol. (Como os reagentes e produtos estão nos seus estados padrão, isto é, a 1 atm, esta variação de entalpia também é a entalpia padrão de formação do LiF.) Lembrando que a soma das variações de entalpia dos diferentes passos reacionais é igual à variação de entalpia da reação global (−594,1 kJ/mol), podemos seguir a formação do LiF a partir dos seus elementos por meio de cinco etapas separadas. O processo pode não ocorrer exatamente segundo este caminho, mas aplicando a lei de Hess conseguimos analisar as variações de energia de formação de compostos iônicos.

1. Conversão do lítio sólido em vapor de lítio (a conversão direta de um sólido em um gás chama-se sublimação):

$$\mathrm{Li}(s) \longrightarrow \mathrm{Li}(g) \qquad \Delta H_1^\circ = 155{,}2 \text{ kJ/mol}$$

   A energia de sublimação do lítio é 155,2 kJ/mol.

2. Dissociação de $\frac{1}{2}$ mol de $F_2$ gasoso em átomos separados de F no estado gasoso:

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{F}(g) \qquad \Delta H_2^\circ = 75{,}3 \text{ kJ/mol}$$

   A energia necessária para quebrar as ligações de 1 mol de moléculas $F_2$ é 150,6 kJ. Como estamos considerando a quebra de $\frac{1}{2}$ mol de $F_2$, a variação de entalpia é 150,6/2, ou 75,3 kJ/mol.

Os átomos de F em uma molécula de $F_2$ mantêm-se juntos por uma ligação covalente. A energia necessária para a quebra dessa ligação é chamada de energia de dissociação da ligação (Seção 9.10).

3. Ionização de 1 mol de átomos de lítio gasoso (ver Tabela 8.3):

$$\mathrm{Li}(g) \longrightarrow \mathrm{Li}^+(g) + e^- \qquad \Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ/mol}$$

   Este processo corresponde à primeira ionização do lítio.

4. Adição de 1 mol de elétrons a 1 mol de átomos de F gasosos. Como se discutiu na página 347, a variação de energia deste processo é exatamente a oposta da afinidade eletrônica (ver Tabela 8.3):

$$\mathrm{F}(g) + e^- \longrightarrow \mathrm{F}^-(g) \qquad \Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ/mol}$$

5. Combinação de 1 mol de $Li^+$ gasoso e 1 mol de $F^-$ para formar 1 mol de LiF sólido:

$$\mathrm{Li}^+(g) + \mathrm{F}^-(g) \longrightarrow \mathrm{LiF}(s) \qquad \Delta H_5^\circ = ?$$

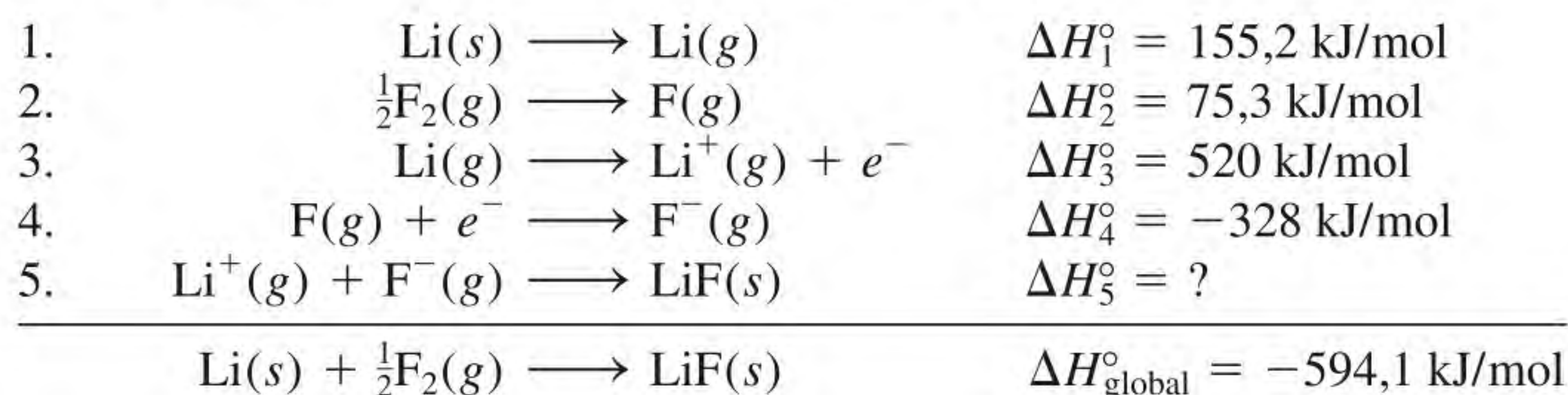
[3] Max Born (1882-1970). Físico alemão. Born foi um dos fundadores da física moderna. O seu trabalho abrangeu uma vasta gama de matérias. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1954 pela sua interpretação da função de onda para partículas.

[4] Fritz Haber (1868-1934). Químico alemão. O processo de Haber para a síntese da amônia a partir de nitrogênio atmosférico forneceu à Alemanha os nitratos para a fabricação de explosivos durante a Primeira Guerra Mundial. Ele também realizou trabalhos em gases utilizados na guerra química. Haber recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1918.

O inverso do passo 5,

$$\text{energia} + \text{LiF}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g)$$

define a energia de rede do LiF. Assim, a energia de rede deve ter o mesmo valor absoluto de $\Delta H_5^\circ$ mas sinal oposto. Embora não possamos determinar $\Delta H_5^\circ$ diretamente, calculamos o seu valor com o seguinte procedimento:

| | Reação | |
|---|---|---|
| 1. | $\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(g)$ | $\Delta H_1^\circ = 155{,}2$ kJ/mol |
| 2. | $\frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{F}(g)$ | $\Delta H_2^\circ = 75{,}3$ kJ/mol |
| 3. | $\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$ | $\Delta H_3^\circ = 520$ kJ/mol |
| 4. | $\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g)$ | $\Delta H_4^\circ = -328$ kJ/mol |
| 5. | $\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$ | $\Delta H_5^\circ = ?$ |
| | $\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$ | $\Delta H_{\text{global}}^\circ = -594{,}1$ kJ/mol |

De acordo com a lei de Hess, podemos escrever:

$$\Delta H_{\text{global}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

ou

$$-594{,}1 \text{ kJ/mol} = 155{,}2 \text{ kJ/mol} + 75{,}3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

Dessa forma,

$$\Delta H_5^\circ = -1017 \text{ kJ/mol}$$

e a energia de rede do LiF é +1017 kJ/mol.

A Figura 9.2 resume o ciclo de Born-Haber para o LiF. Os passos 1, 2 e 3 requerem fornecimento de energia. Por outro lado, os passos 4 e 5 liberam energia. Visto que $\Delta H_5^\circ$ é uma quantidade negativa muito elevada, a energia de rede do LiF tem um valor positivo muito elevado, o que traduz a estabilidade do LiF no estado sólido. Quanto maior for a energia de rede, mais estável será o composto iônico. Recorde que a energia de rede é *sempre* uma quantidade positiva porque a separação dos íons de um sólido em íons na fase gasosa é, de acordo com a lei de Coulomb, um processo endotérmico.

A Tabela 9.1 lista as energias de rede e os pontos de fusão de vários compostos iônicos comuns. Existe certa correlação entre a energia de rede e o ponto de fusão. Quanto maior for a energia de rede, mais estável será o sólido e mais intensamente ligados estarão os íons. Será necessária mais energia para

$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g)$

Ionização $\Delta H_3^\circ = 520$ kJ

–(Afinidade eletrônica) $\Delta H_4^\circ = -328$ kJ

–(Energia de rede) $\Delta H_5^\circ = -1017$ kJ

$\text{Li}(g) + \text{F}(g)$

Sublimação $\Delta H_1^\circ = 155{,}2$ kJ

Dissociação $\Delta H_2^\circ = 75{,}3$ kJ

$\Delta H_{\text{global}}^\circ = -594{,}1$ kJ

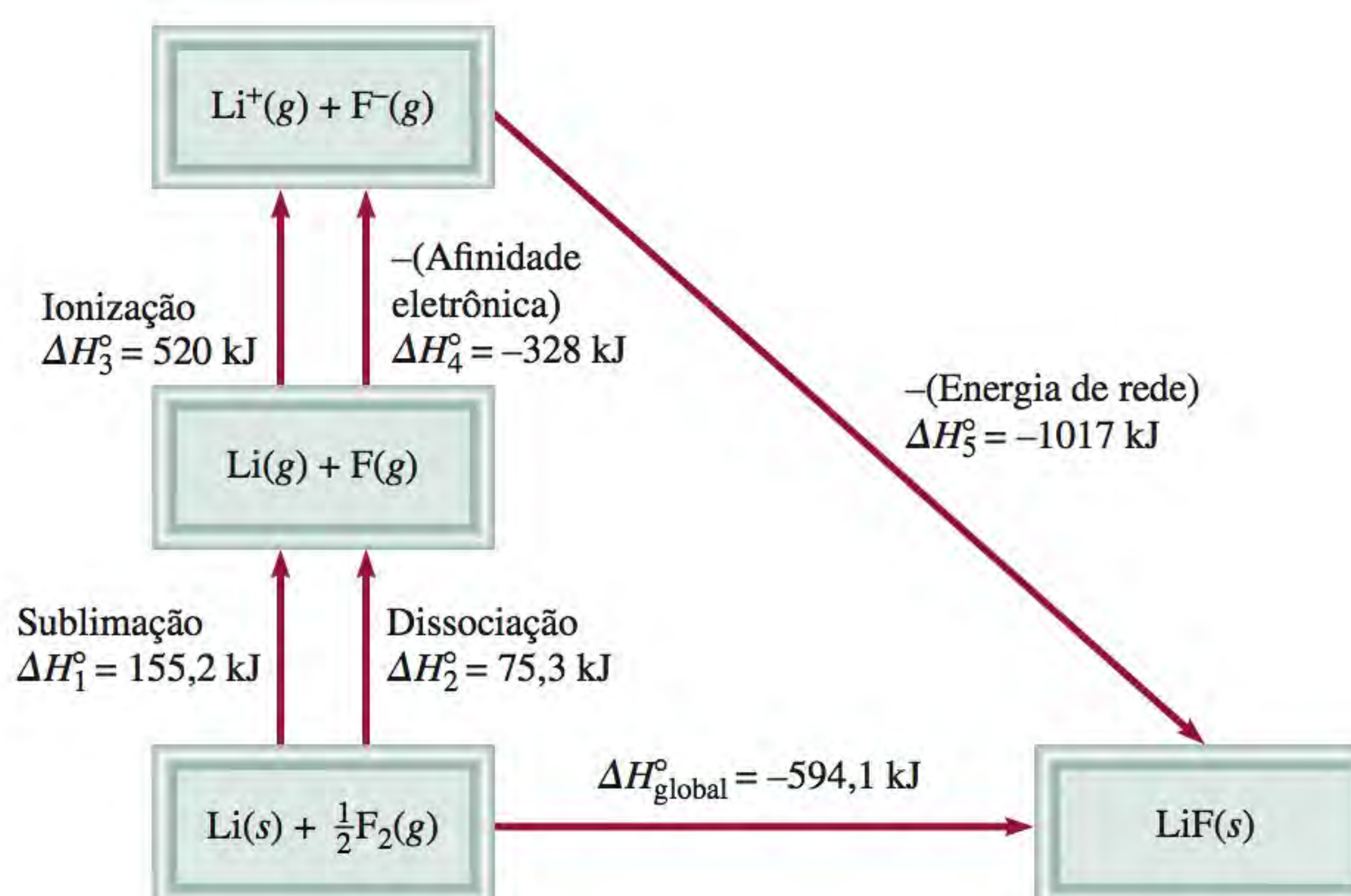
$\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g)$

$\text{LiF}(s)$

**Figura 9.2** O ciclo de Born-Haber para a formação de 1 mol de LiF sólido.

**Tabela 9.1** Energias de rede e pontos de fusão de alguns halogenetos e óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos

| Composto | Energia de rede (kJ/mol) | Ponto de fusão (°C) |
|---|---|---|
| LiF | 1017 | 845 |
| LiCl | 828 | 610 |
| LiBr | 787 | 550 |
| LiI | 732 | 450 |
| NaCl | 788 | 801 |
| NaBr | 736 | 750 |
| NaI | 686 | 662 |
| KCl | 699 | 772 |
| KBr | 689 | 735 |
| KI | 632 | 680 |
| $MgCl_2$ | 2527 | 714 |
| $Na_2O$ | 2570 | Sub* |
| MgO | 3890 | 2800 |

* $Na_2O$ sublima a 1275°C.

fundir o sólido e, portanto, este tem um ponto de fusão mais elevado do que outro sólido com energia de rede mais baixa. Note que $MgCl_2$, $Na_2O$ e MgO têm energias de rede particularmente elevadas. O primeiro destes compostos tem um cátion duplamente carregado ($Mg^{2+}$) e o segundo um ânion duplamente carregado ($O^{2-}$); no terceiro composto há uma interação entre duas espécies duplamente carregadas ($Mg^{2+}$ e $O^{2-}$). As atrações coulômbicas entre duas espécies duplamente carregadas, ou entre um íon duplamente carregado e um íon de carga unitária, são muito mais fortes do que aquelas entre ânions e cátions de carga unitária.

## Energia de rede e fórmulas dos compostos

Dado que a energia de rede é uma medida da estabilidade dos compostos iônicos, o seu valor ajuda a explicar as fórmulas destes compostos. Consideremos, por exemplo, o cloreto de magnésio. Vimos que a energia de ionização de um elemento aumenta rapidamente à medida que elétrons sucessivos são removidos do seu átomo. Por exemplo, a primeira energia de ionização do magnésio é 738 kJ/mol e a segunda energia de ionização é 1450 kJ/mol, quase o dobro da primeira. Podemos perguntar por que, do ponto de vista energético, o magnésio não prefere formar íons monopositivos nos seus compostos. Por que o cloreto de magnésio não tem a fórmula MgCl (contendo o íon $Mg^+$) em vez de $MgCl_2$ (contendo o íon $Mg^{2+}$)? O íon $Mg^{2+}$ tem a configuração de gás nobre [Ne], a qual representa estabilidade devido às suas camadas completamente preenchidas. Mas a estabilidade obtida pelas camadas preenchidas não excede a energia necessária para remover um elétron do íon $Mg^+$. A razão da fórmula $MgCl_2$ está na estabilidade extra obtida pela formação do cloreto de magnésio sólido. A energia de rede do $MgCl_2$ é 2527 kJ/mol, que é mais do que necessária para compensar a energia requerida para remover os primeiros dois elétrons de um átomo de Mg (738 kJ/mol + 1450 kJ/mol = 2188 kJ/mol).

E o cloreto de sódio? Por que a fórmula do cloreto de sódio é NaCl e não $NaCl_2$ (contendo o íon $Na^{2+}$)? Apesar de $Na^{2+}$ não ter a configuração eletrônica de gás nobre, poderíamos esperar que a fórmula do composto fosse $NaCl_2$ porque $Na^{2+}$ tem uma carga mais elevada e, por conseguinte, o hipotético $NaCl_2$ teria uma energia de rede maior. A resposta encontra-se de novo no balanço entre

QUÍMICA EM AÇÃO

## Cloreto de sódio – um composto iônico importante e comum

Estamos todos familiarizados com o cloreto de sódio, o chamado sal de cozinha. Um composto iônico típico, é um sólido quebradiço com uma temperatura de fusão elevada (801°C) que conduz eletricidade no estado fundido e em solução aquosa. A estrutura do NaCl sólido está representada na Figura 2.13.

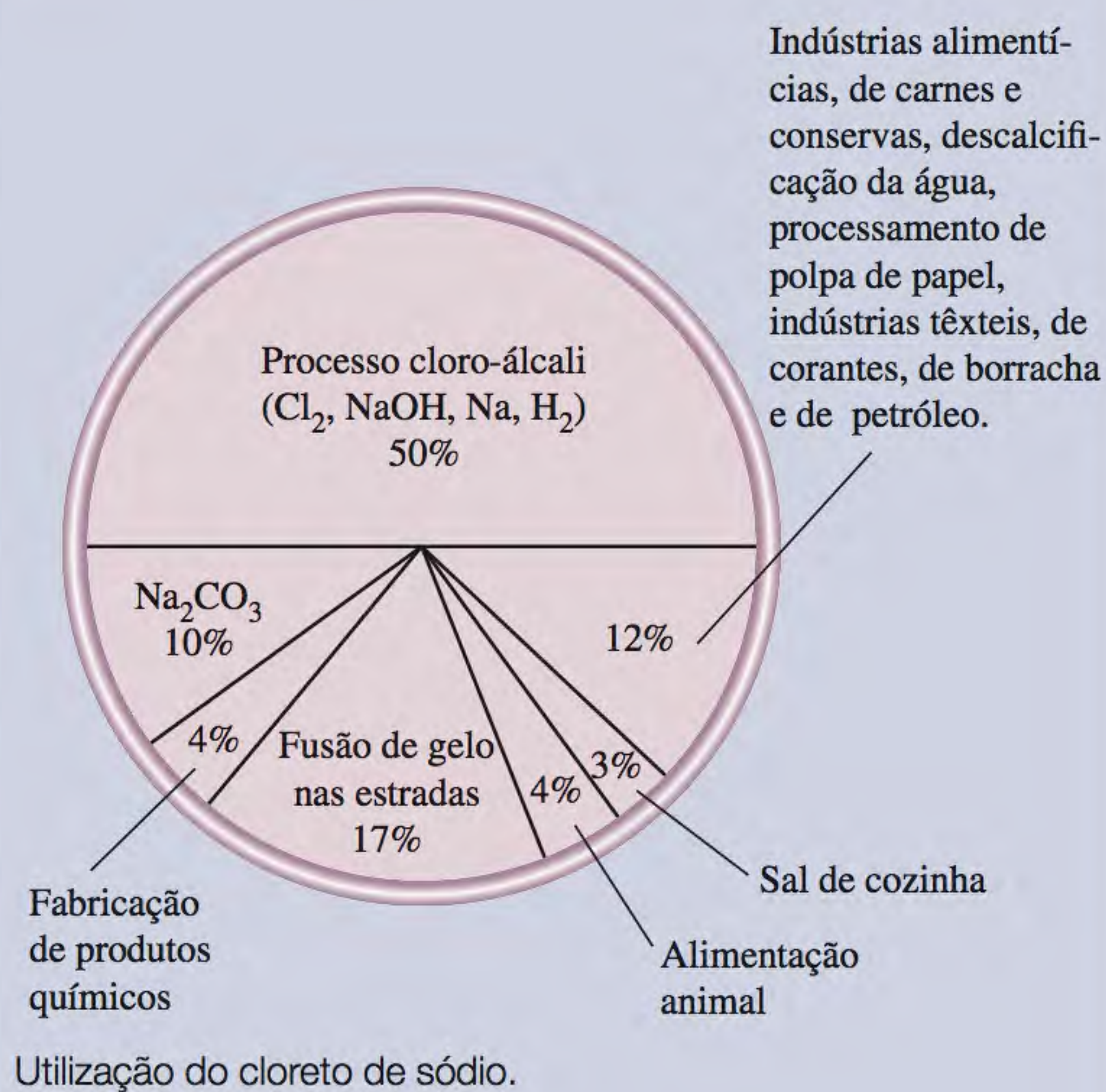
Uma fonte de cloreto de sódio é o minério sal-gema, que se encontra em depósitos subterrâneos frequentemente com centenas de metros de espessura. Ele é obtido também a partir da água do mar ou de salmoura (uma solução concentrada de NaCl) por evaporação solar. É possível encontrá-lo na natureza na forma do mineral *halita*.

O cloreto de sódio é utilizado com mais frequência do que qualquer outro material na fabricação de produtos químicos inorgânicos. O consumo mundial desta substância é de cerca de 200 milhões de toneladas por ano. A utilização principal do cloreto de sódio é, conforme mencionado, na produção de outros produtos químicos inorgânicos essenciais, como cloro gasoso, hidróxido de sódio, sódio metálico, hidrogênio gasoso e carbonato de sódio. É também utilizado para fundir gelo e neve nas estradas e autoestradas. No entanto, como o cloreto de sódio é nocivo para a vida das plantas e promove a corrosão dos carros, a sua utilização com este fim causa preocupações ambientais consideráveis.

Processo de evaporação solar para a obtenção do cloreto de sódio.



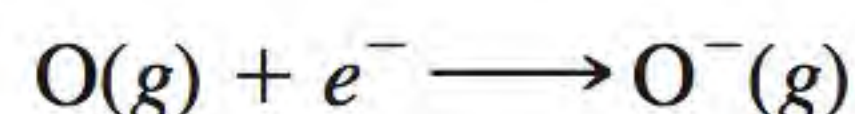
Utilização do cloreto de sódio.

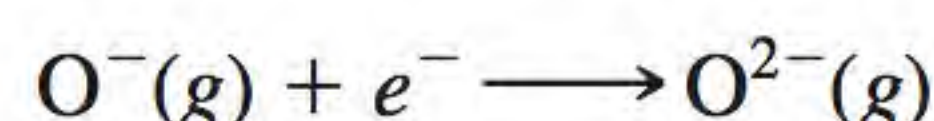
Exploração mineira subterrânea de sal-gema.

a energia fornecida (isto é, as energias de ionização) e a estabilidade ganha pela formação do sólido. A soma das primeiras duas energias de ionização do sódio é

$$496 \text{ kJ/mol} + 4560 \text{ kJ/mol} = 5056 \text{ kJ/mol}$$

O composto $NaCl_2$ não existe, mas se supusermos o valor de 2527 kJ/mol para a sua energia de rede (um valor igual ao do $MgCl_2$), vemos que se trata de um valor demasiado baixo para compensar a energia necessária para produzir o íon $Na^{2+}$.

O que foi dito acerca dos cátions aplica-se também aos ânions. Na Seção 8.5 observamos que a afinidade eletrônica do oxigênio é 141 kJ/mol, o que significa que o processo seguinte libera energia (sendo, por isso, favorável):

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

Como seria de esperar, a adição de mais um elétron ao íon $O^-$

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

seria desfavorável devido ao aumento da repulsão eletrostática. De fato, a afinidade eletrônica do $O^-$ é negativa (−844 kJ/mol). Contudo, existem compostos muito estáveis contendo o íon óxido ($O^{2-}$), enquanto não se conhecem compostos contendo o íon $O^-$. Mais uma vez, a elevada energia de rede resultante da presença de íons $O^{2-}$ em compostos como $Na_2O$ ou MgO ultrapassa em muito a energia necessária para produzir o íon $O^{2-}$.

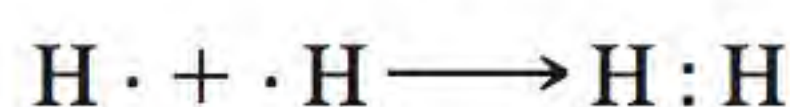
**Revisão de conceitos**

Qual dos seguintes compostos tem a maior energia de rede: LiCl ou CsBr?

## 9.4 Ligação covalente

Embora o conceito de molécula tenha surgido no século XVII, foi apenas no início do século XX que os químicos começaram a compreender como e por que se formam as moléculas. O primeiro avanço importante foi a sugestão de Gilbert Lewis de que uma ligação química envolve compartilhamento de elétrons pelos átomos. Lewis descreveu a formação da ligação química em $H_2$ como

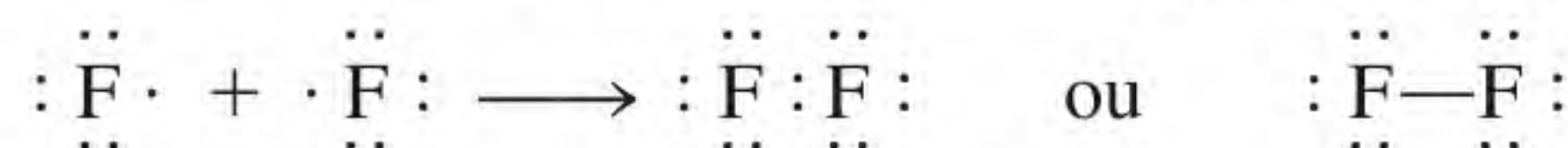
$$H \cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

Animação
Formação de ligação covalente

Este tipo de emparelhamento de elétrons é um exemplo de uma ***ligação covalente***, *uma ligação na qual dois elétrons são partilhados por dois átomos*. Os ***compostos covalentes*** *são compostos que contêm apenas ligações covalentes*. Por simplicidade, o par de elétrons partilhados é muitas vezes representado por uma única linha. Assim, a ligação covalente na molécula de hidrogênio pode ser escrita como H—H. Em uma ligação covalente, cada elétron de um par partilhado é atraído pelos núcleos de ambos os átomos. Esta atração mantém os dois átomos unidos no $H_2$ e é responsável pela formação de ligações covalentes em outras moléculas.

A formação de ligações covalentes entre átomos polieletrônicos envolve apenas os elétrons de valência. Considere a molécula de flúor, $F_2$. A configuração eletrônica do F é $1s^22s^22p^5$. Os elétrons 1*s* têm baixa energia e permanecem a maior parte do tempo perto do núcleo. Por isso, eles não participam da formação de ligações. Assim, cada átomo de F tem sete elétrons de valência (os elé-

Esta discussão aplica-se somente aos elementos representativos. Lembre que, para estes elementos, o número de elétrons de valência é igual ao número do grupo (Grupos 1, 2, 13-17).

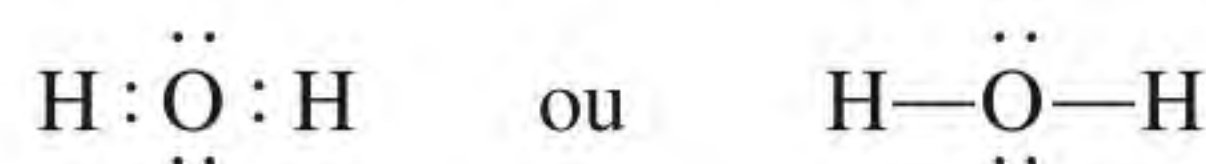
trons 2*s* e 2*p*). De acordo com a Figura 9.1, há apenas um elétron desemparelhado em F, de modo que a formação da molécula de $F_2$ pode ser representada como

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}\cdot \; + \; \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \qquad \text{ou} \qquad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Note que apenas dois elétrons de valência participam da formação de $F_2$. Os outros elétrons não ligantes designam-se por ***pares isolados*** – *pares de elétrons de valência que não estão envolvidos na formação de ligações covalentes*. Assim, cada F em $F_2$ tem três pares isolados de elétrons:

$$\text{pares isolados} \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \longleftarrow \text{pares isolados}$$

As estruturas que usamos para representar as ligações covalentes de $H_2$ e $F_2$ são chamadas estruturas de Lewis. Uma **estrutura de Lewis** é uma *representação das ligações covalentes na qual os pares de elétrons compartilhados se mostram quer como linhas, quer como pares de pontos em átomos individuais*. Em uma estrutura de Lewis, são mostrados apenas os elétrons de valência.

Consideremos a estrutura de Lewis da molécula de água. A Figura 9.1 mostra o símbolo de Lewis para o oxigênio com dois pontos desemparelhados, ou seja, dois elétrons desemparelhados, de modo que é de se esperar que o O forme duas ligações covalentes. Como o hidrogênio tem apenas um elétron, ele pode formar apenas uma ligação covalente. Assim, a estrutura de Lewis para a água é

$$H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:H \qquad \text{ou} \qquad H-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}-H$$

Neste caso, o átomo O tem dois pares isolados de elétrons. O átomo de hidrogênio não tem pares isolados porque o seu único elétron é utilizado para formar uma ligação covalente.

Nas moléculas de $F_2$ e $H_2O$, os átomos F e O obtêm a configuração de gás nobre pelo compartilhamento de elétrons:

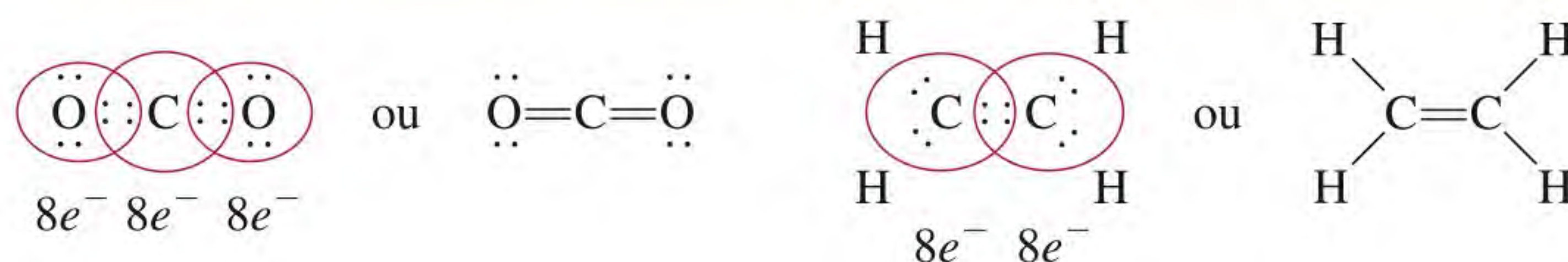
$$\underset{8e^-}{:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}}\!:\!\underset{8e^-}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:} \qquad \underset{2e^-}{H}:\underset{8e^-}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}:\underset{2e^-}{H}$$

A formação destas moléculas ilustra a ***regra do octeto***, formulada por Lewis: *qualquer átomo, exceto o hidrogênio, tende a formar ligações até completar oito elétrons de valência*. Em outras palavras, forma-se uma ligação covalente quando não existem elétrons suficientes para que cada átomo possua um octeto completo. Os átomos individuais podem completar os seus octetos pela partilha de elétrons em uma ligação covalente. No caso do hidrogênio, a tendência é para alcançar a configuração eletrônica do hélio, isto é, um total de dois elétrons.

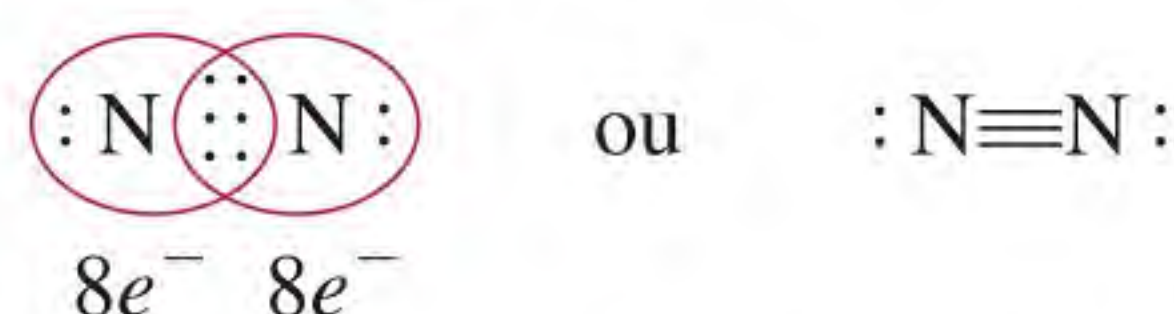
A regra do octeto funciona principalmente para os elementos do segundo período da Tabela Periódica. Estes elementos têm somente subcamadas 2*s* e 2*p*, as quais podem conter um total de oito elétrons. Quando um átomo de um desses elementos forma um composto covalente, ele pode alcançar a configuração eletrônica de gás nobre [Ne] pela partilha de elétrons com os outros átomos no mesmo composto. Discutiremos mais adiante algumas exceções importantes à regra do octeto que proporcionam mais informações sobre a natureza das ligações químicas.

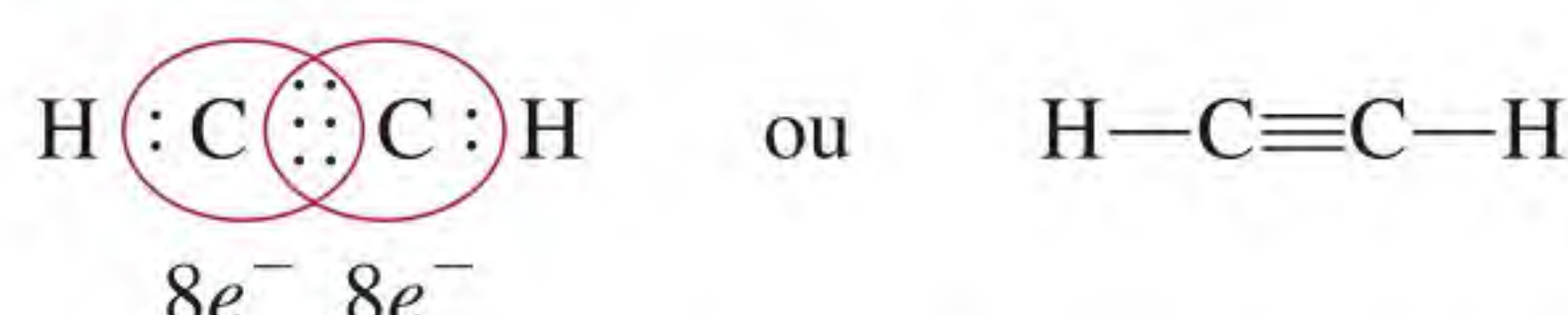
Os átomos formam diferentes tipos de ligações covalentes. Em uma ***ligação simples***, *dois átomos são mantidos juntos por um par de elétrons*. Em muitos compostos existem ***ligações múltiplas***, isto é, ligações onde *dois átomos compartilham dois ou mais pares de elétrons*. Se *dois átomos compartilham dois pares de elétrons*, diz-se que a ligação covalente é uma ***ligação dupla***. As ligações duplas encontram-se em moléculas como as do dióxido de carbono ($CO_2$) e do etileno ($C_2H_4$):

$\ddot{O}::C::\ddot{O}$ ou $\ddot{O}=C=\ddot{O}$ — $8e^-$ $8e^-$ $8e^-$

H₂C::CH₂ ou $H_2C=CH_2$ — $8e^-$ $8e^-$

Em breve, serão apresentadas as regras de escrita das estruturas de Lewis apropriadas. Aqui pretendemos apenas nos familiarizar com a linguagem a elas associada.

*Quando dois átomos partilham três pares de elétrons*, como na molécula de nitrogênio ($N_2$), forma-se uma ***ligação tripla:***

:N⋮⋮N: ou :N≡N: — $8e^-$ $8e^-$

A molécula de acetileno ($C_2H_2$) também contém uma ligação tripla, neste caso entre dois átomos de carbono:

H:C⋮⋮C:H ou H—C≡C—H — $8e^-$ $8e^-$

Note que no etileno e no acetileno todos os elétrons de valência são utilizados nas ligações; não há pares isolados nos átomos de carbono. De fato, com exceção do monóxido de carbono, as moléculas estáveis contendo carbono não têm pares isolados nos átomos de carbono.

As ligações múltiplas são mais curtas do que as ligações covalentes simples. O ***comprimento de ligação*** é definido como *a distância entre os núcleos de dois átomos ligados covalentemente em uma molécula* (Figura 9.3). A Tabela 9.2 mostra alguns comprimentos de ligação determinados experimentalmente. Para um dado par de átomos, como carbono e nitrogênio, as ligações triplas são mais curtas do que as ligações duplas, as quais, por sua vez, são mais curtas do que as ligações simples. Como veremos mais adiante, as ligações múltiplas mais curtas são também mais estáveis do que as ligações simples.

## Comparação das propriedades de compostos iônicos e covalentes

Animação
Ligação iônica *vs.* ligação covalente

Animação
Ligação iônica e ligação covalente

Os compostos iônicos e covalentes diferem marcadamente nas suas propriedades físicas gerais devido às diferenças na natureza das suas ligações. Há dois tipos de forças atrativas nos compostos covalentes. O primeiro tipo é a força que mantém os átomos juntos em uma molécula. Uma medida quantitativa desta atração é dada pela entalpia de ligação, que será discutida na Seção 9.10. O segundo tipo de força atrativa opera *entre* as moléculas e designa-se por *força intermolecular*. Pelo fato de as forças intermoleculares serem geralmente muito fracas quando comparadas com as forças covalentes responsáveis pelas ligações entre os átomos em uma molécula, as moléculas de compostos covalentes não se encontram fortemente ligadas entre si. Como consequência, os compostos covalentes são, em geral, gases, líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão. Por outro lado, as forças eletrostáticas que mantêm os íons juntos em um composto iônico são normalmente muito fortes, de modo que os compostos iônicos são sólidos à temperatura ambiente e têm pontos de fusão elevados. Muitos compostos iônicos são solúveis em água e as soluções aquosas resultantes conduzem eletricidade, pois os compostos são eletrólitos fortes. A maioria dos compostos covalentes é insolúvel em água, ou se se dissolve, as suas soluções aquosas não conduzem, em geral, electricidade porque os compostos são não eletrólitos. Os compostos iônicos, quando fundidos, conduzem eletricidade porque contêm cátions e ânions móveis; os compostos covalentes líquidos ou fundidos não conduzem eletricidade pois não há íons. A Tabela 9.3 compara algumas das propriedades gerais de um composto iônico típico, o cloreto de sódio, com as de um composto covalente, o tetracloreto de carbono ($CCl_4$).

Se as forças intermoleculares são fracas, é relativamente fácil quebrar agregados de moléculas para formar líquidos (a partir de sólidos) e gases (a partir de líquidos).

74 pm — $H_2$
161 pm — HI

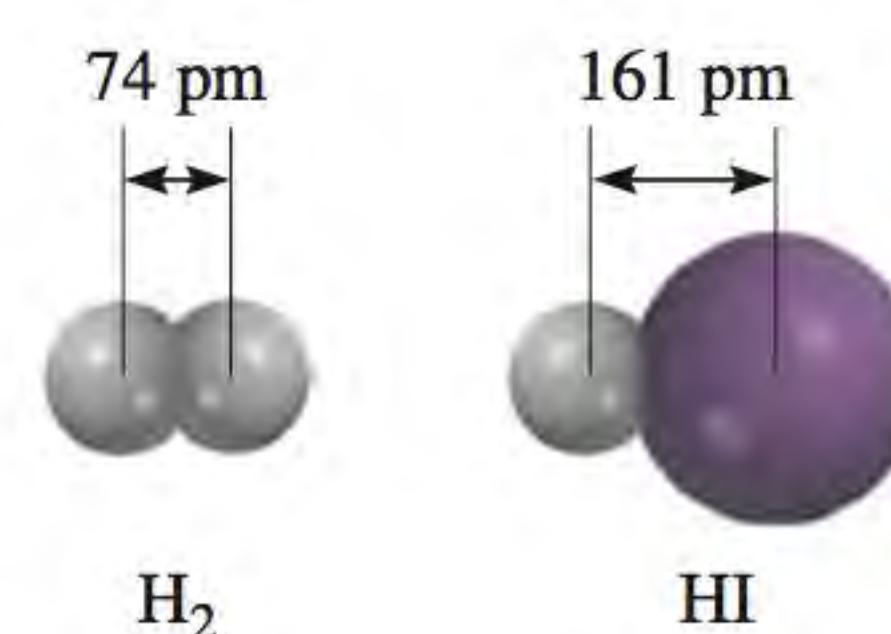



**Figura 9.3** Comprimentos de ligação (em pm) do $H_2$ e do HI.

**Tabela 9.2** Comprimentos médios de ligação de algumas ligações simples, duplas e triplas

| Tipo de ligação | Comprimento de ligação (pm) |
|---|---|
| C—H | 107 |
| C—O | 143 |
| C═O | 121 |
| C—C | 154 |
| C═C | 133 |
| C≡C | 120 |
| C—N | 143 |
| C═N | 138 |
| C≡N | 116 |
| N—O | 136 |
| N═O | 122 |
| O—H | 96 |

**Tabela 9.3** Comparação de algumas propriedades gerais de um composto iônico e de um composto covalente

| Propriedade | NaCl | $CCl_4$ |
|---|---|---|
| Aspecto | Sólido branco | Líquido incolor |
| Ponto de fusão (°C) | 801 | −23 |
| Entalpia molar*de fusão (kJ/mol) | 30,2 | 2,5 |
| Ponto de ebulição (°C) | 1413 | 76,5 |
| Entalpia molar*de vaporização (kJ/mol) | 600 | 30 |
| Densidade (g/cm$^3$) | 2,17 | 1,59 |
| Solubilidade em água | Alta | Muito baixa |
| Condutividade elétrica | | |
| Sólido | Mau | Mau |
| Líquido | Bom | Mau |

* As entalpias molares de fusão e de vaporização são, respectivamente, as quantidades de energia necessárias para fundir um mol de sólido e para vaporizar um mol de líquido.

### Revisão de conceitos

Por que não é possível o hidrogênio formar ligações duplas ou triplas em compostos covalentes?

## 9.5 Eletronegatividade

Uma ligação covalente, conforme mencionado, é o compartilhamento de um par de elétrons por dois átomos. Em uma molécula como $H_2$, na qual os átomos são idênticos, esperamos que os elétrons sejam igualmente partilhados – isto é, os elétrons passam, em média, o mesmo tempo na vizinhança de cada átomo. No entanto, na molécula HF, que também possui uma ligação covalente, os átomos de H e de F não compartilham os elétrons ligantes porque H e F são átomos diferentes:

O fluoreto de hidrogênio é um líquido transparente, fumegante e que entra em ebulição a 19,8°C. É utilizado para fabricar refrigerantes e para preparar o ácido fluorídrico (solução aquosa de fluoreto de hidrogênio).

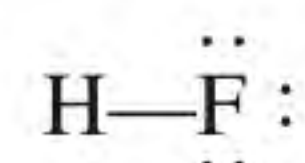
$$\mathrm{H—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:}$$

A ligação no HF designa-se por ***ligação covalente polar***, ou simplesmente *ligação polar*, porque *os elétrons passam, em média, mais tempo na vizinhança de um dos átomos*. A evidência experimental indica que na molécula HF os elétrons passam mais tempo perto do átomo F. Podemos pensar que esse compartilhamento desigual de elétrons se deve a uma transferência eletrônica parcial ou, como é mais comum dizer, a um deslocamento da densidade eletrônica do átomo de H para o átomo de F (Figura 9.4). Desta "partilha desigual" do par de elétrons ligante resulta um relativo aumento da densidade eletrônica próximo do átomo de flúor e uma correspondente diminuição da densidade eletrônica perto do átomo de hidrogênio. A ligação na molécula HF e em outras ligações polares pode ser entendida como uma situação intermediária entre uma ligação covalente (apolar), onde a partilha de elétrons é exatamente igual, e uma ligação iônica, na qual a *transferência de elétron(s) é quase completa.*

**Figura 9.4** Mapa do potencial eletrostático da molécula HF. A distribuição eletrônica varia de acordo com as cores do arco-íris. A região de maior densidade eletrônica é vermelha e a de menor densidade eletrônica é azul.

Uma propriedade que ajuda a distinguir uma ligação covalente apolar de uma ligação covalente polar é a ***eletronegatividade***, ou seja, *a capacidade de um átomo de atrair para si os elétrons em uma ligação*. Os elementos com eletronegatividade elevada têm uma tendência maior para atrair elétrons do que os elementos com eletronegatividade baixa. Como seria de se esperar, a eletronegatividade está relacionada com a afinidade eletrônica e a energia de ionização. Assim, um átomo como o de flúor, que tem uma afinidade eletrônica elevada (tende a captar elétrons

Aumento de eletronegatividade (→)

Aumento de eletronegatividade (↑)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **H** 2,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Li** 1,0 | **Be** 1,5 | | | | | | | | | | | **B** 2,0 | **C** 2,5 | **N** 3,0 | **O** 3,5 | **F** 4,0 | |
| **Na** 0,9 | **Mg** 1,2 | | | | | | | | | | | **Al** 1,5 | **Si** 1,8 | **P** 2,1 | **S** 2,5 | **Cl** 3,0 | |
| **K** 0,8 | **Ca** 1,0 | **Sc** 1,3 | **Ti** 1,5 | **V** 1,6 | **Cr** 1,6 | **Mn** 1,5 | **Fe** 1,8 | **Co** 1,9 | **Ni** 1,9 | **Cu** 1,9 | **Zn** 1,6 | **Ga** 1,6 | **Ge** 1,8 | **As** 2,0 | **Se** 2,4 | **Br** 2,8 | **Kr** 3,0 |
| **Rb** 0,8 | **Sr** 1,0 | **Y** 1,2 | **Zr** 1,4 | **Nb** 1,6 | **Mo** 1,8 | **Tc** 1,9 | **Ru** 2,2 | **Rh** 2,2 | **Pd** 2,2 | **Ag** 1,9 | **Cd** 1,7 | **In** 1,7 | **Sn** 1,8 | **Sb** 1,9 | **Te** 2,1 | **I** 2,5 | **Xe** 2,6 |
| **Cs** 0,7 | **Ba** 0,9 | **La-Lu** 1,0-1,2 | **Hf** 1,3 | **Ta** 1,5 | **W** 1,7 | **Re** 1,9 | **Os** 2,2 | **Ir** 2,2 | **Pt** 2,2 | **Au** 2,4 | **Hg** 1,9 | **Tl** 1,8 | **Pb** 1,9 | **Bi** 1,9 | **Po** 2,0 | **At** 2,2 | |
| **Fr** 0,7 | **Ra** 0,9 | | | | | | | | | | | | | | | | |

**Figura 9.5** Eletronegatividade dos elementos comuns.

facilmente) e uma alta energia de ionização (não perde elétrons com facilidade), tem uma eletronegatividade elevada. Por outro lado, o sódio tem uma afinidade eletrônica baixa, uma energia de ionização baixa e uma eletronegatividade baixa.

A eletronegatividade é um conceito relativo, isto é, a eletronegatividade de um elemento apenas pode ser medida em relação à eletronegatividade de outros elementos. Linus Pauling[5] inventou um método para calcular as eletronegatividades *relativas* de quase todos os elementos. Estes valores são apresentados na Figura 9.5. Uma análise cuidadosa desta figura revela as tendências e relações entre os valores de eletronegatividade de diversos elementos. A eletronegatividade aumenta, em geral, da esquerda para a direita ao longo de um período da Tabela Periódica à medida que o caráter metálico dos elementos diminui. Dentro de cada grupo, a eletronegatividade diminui com o aumento do número atômico e aumento do caráter metálico. Note que os metais de transição não seguem esta tendência. Os elementos mais eletronegativos – os halogênios, o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre – encontram-se no canto superior direito da Tabela Periódica e os elementos menos eletronegativos (os metais alcalinos e alcalino--terrosos) estão agrupados próximo do canto inferior esquerdo. Estas tendências são bem visíveis no gráfico da Figura 9.6.

**Os valores de eletronegatividade não têm unidades.**

Os átomos dos elementos com eletronegatividades muito diferentes têm tendência a formar ligações iônicas (como as que existem nos compostos NaCl e CaO) uns com os outros, porque o átomo do elemento menos eletronegativo cede seu(s) elétron(s) ao átomo do elemento mais eletronegativo. Uma ligação iônica reúne, em geral, um átomo de um elemento metálico e um átomo de um elemento não metálico. Os átomos dos elementos com eletronegatividades semelhantes têm tendência a formar ligações covalentes polares entre si pois, neste caso, apenas ocorre um pequeno deslocamento da densidade eletrônica em direção ao elemento mais eletronegativo. A maior parte das ligações covalentes envolve átomos de elementos não metálicos. Apenas os átomos do mesmo elemento, os quais têm eletronegatividades iguais, podem unir-se por uma ligação covalente pura. Estas tendências e características são aquilo que esperaríamos dado o nosso conhecimento das energias de ionização e afinidades eletrônicas.

[5] Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico americano. Considerado por muitos o químico mais influente do século xx. Pauling fez investigações em uma gama notavelmente vasta de assuntos, desde a físico-química até a biologia molecular. Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1954 pelo seu trabalho sobre a estrutura de proteínas e o Prêmio Nobel da Paz em 1962. É a única pessoa que recebeu individualmente dois Prêmios Nobel.

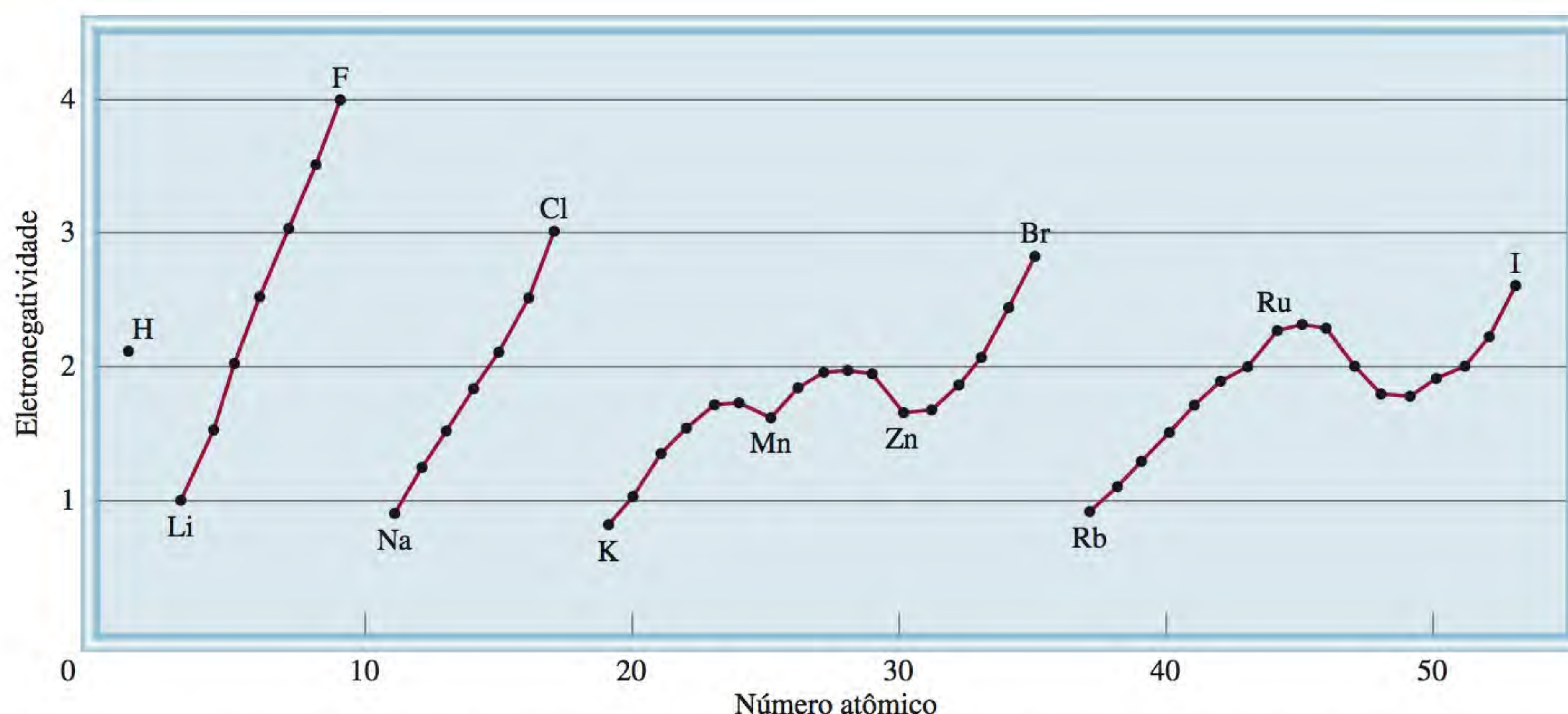



Figura 9.6 Variação da eletronegatividade com o número atômico. Os halogênios têm as eletronegatividades mais elevadas, e os metais alcalinos, as mais baixas.

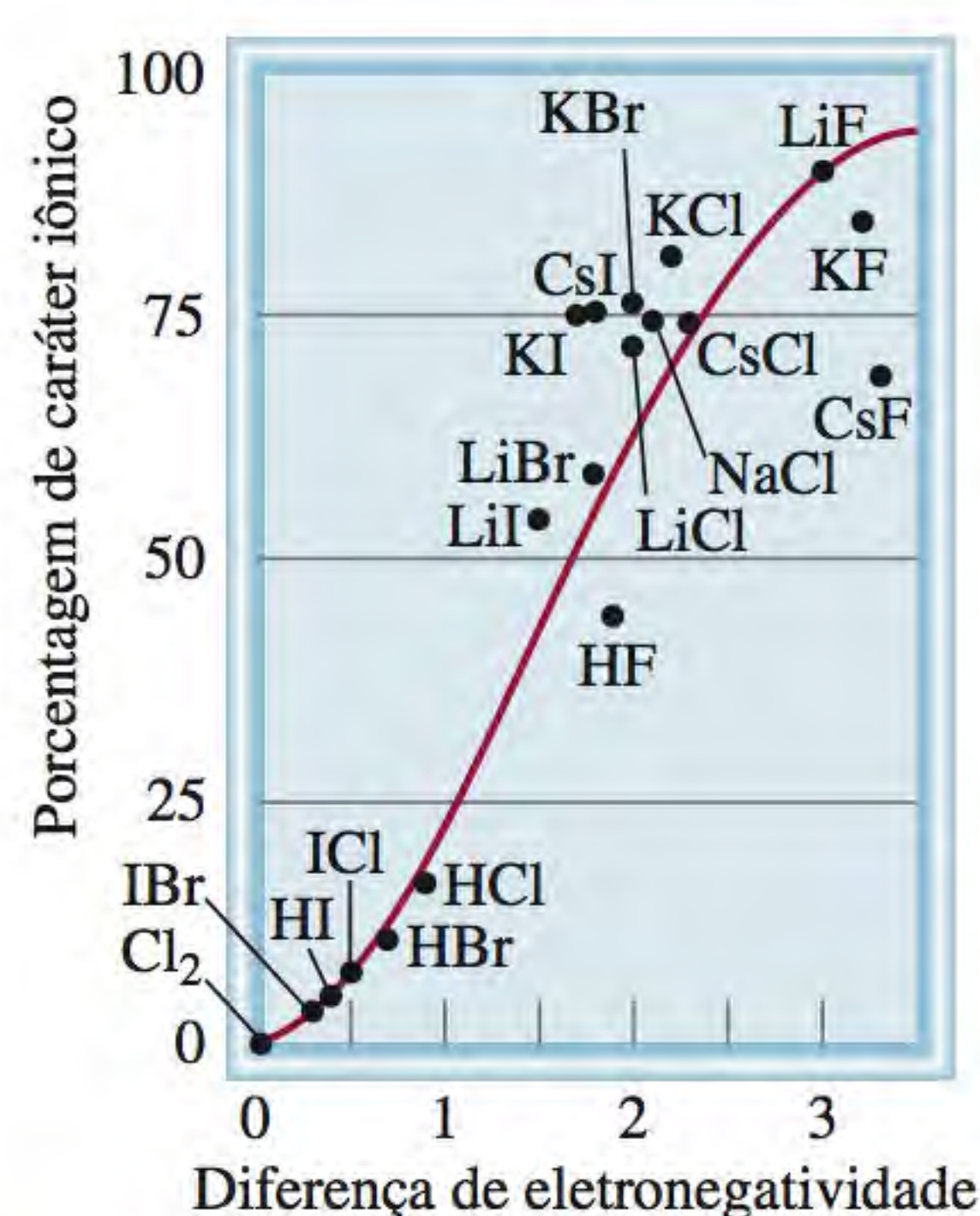
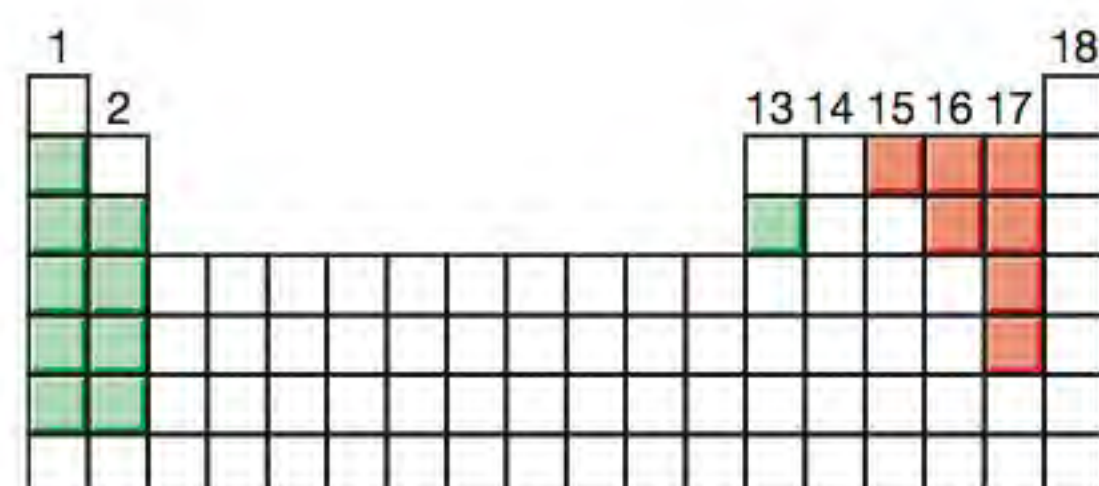



Figura 9.7 Relação entre a porcentagem de caráter iônico e a diferença de eletronegatividade.

Não há uma distinção nítida entre uma ligação polar e uma ligação iônica, mas a seguinte regra é útil para diferenciar os dois tipos de ligação. Forma-se uma ligação iônica quando a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos envolvidos na ligação é igual ou superior a 2,0. Esta regra aplica-se à maioria dos compostos iônicos, mas não a todos. Por vezes, os químicos utilizam a quantidade *porcentagem de caráter iônico* para descrever a natureza de uma ligação. Uma ligação iônica pura teria 100% de caráter iônico (embora tal ligação não seja conhecida), enquanto uma ligação apolar ou covalente pura tem 0% de caráter iônico. Como mostra a Figura 9.7, há uma correlação entre a porcentagem de caráter iônico de uma ligação e a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação.

A eletronegatividade e a afinidade eletrônica são conceitos relacionados, mas diferentes. Ambos indicam a tendência de um átomo em atrair elétrons. No entanto, a afinidade eletrônica refere-se à atração de um átomo isolado por um elétron adicional, enquanto a eletronegatividade exprime a capacidade de um átomo em uma ligação (com outro átomo) de atrair os elétrons compartilhados. Além disso, a afinidade eletrônica é uma quantidade medida experimentalmente, enquanto a eletronegatividade é um número estimado que não pode ser medido.

O Exemplo 9.2 mostra como o conhecimento da eletronegatividade ajuda a determinar se uma ligação química é covalente ou iônica.

Os elementos mais eletronegativos são os não metais (Grupos 15-17) e os elementos menos eletronegativos são os metais alcalinos e alcalino-terrosos (Grupos 1 e 2) e o alumínio. O berílio, primeiro membro do Grupo 2, forma principalmente compostos covalentes.

## Exemplo 9.2

Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalentes apolares: (a) a ligação em HCl, (b) a ligação em KF e (c) a ligação CC em $H_3CCH_3$.

***Estratégia*** Seguimos a regra da diferença de eletronegatividade de 2,0 e consideramos os valores na Figura 9.5.

***Resolução*** (a) A diferença de eletronegatividade entre H e Cl é 0,9, a qual é apreciável, mas não suficientemente grande (pela regra do limite de 2,0) para qualificar o HCl como um composto iônico. Logo, a ligação entre o H e o Cl é covalente polar.

(b) A diferença de eletronegatividade entre K e F é 3,2, a qual está bem acima dos 2,0; portanto, a ligação entre o K e o F é iônica.
(c) Os dois átomos de carbono são idênticos em todos os aspectos – estão ligados entre si e cada um deles está ligado a três átomos de H. Assim, a ligação entre eles é covalente pura.

Problemas semelhantes: 9.39, 9.40.

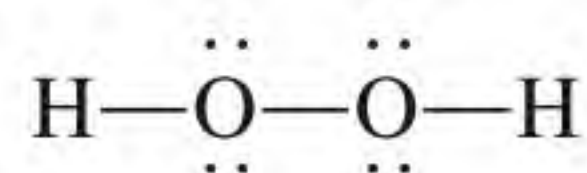
***Exercício*** Das seguintes ligações qual é covalente apolar, qual é covalente polar e qual é iônica? (a) a ligação em CaCl, (b) a ligação em $H_2S$, (c) a ligação NN em $H_2NNH_2$.

## Eletronegatividade e número de oxidação

No Capítulo 4 introduzimos as regras para atribuir números de oxidação aos elementos nos seus compostos. O conceito de eletronegatividade é a base dessas regras. Em essência, o número de oxidação corresponde ao número de cargas que um átomo teria se os elétrons fossem transferidos completamente para o mais eletronegativo dos átomos ligados em uma molécula.

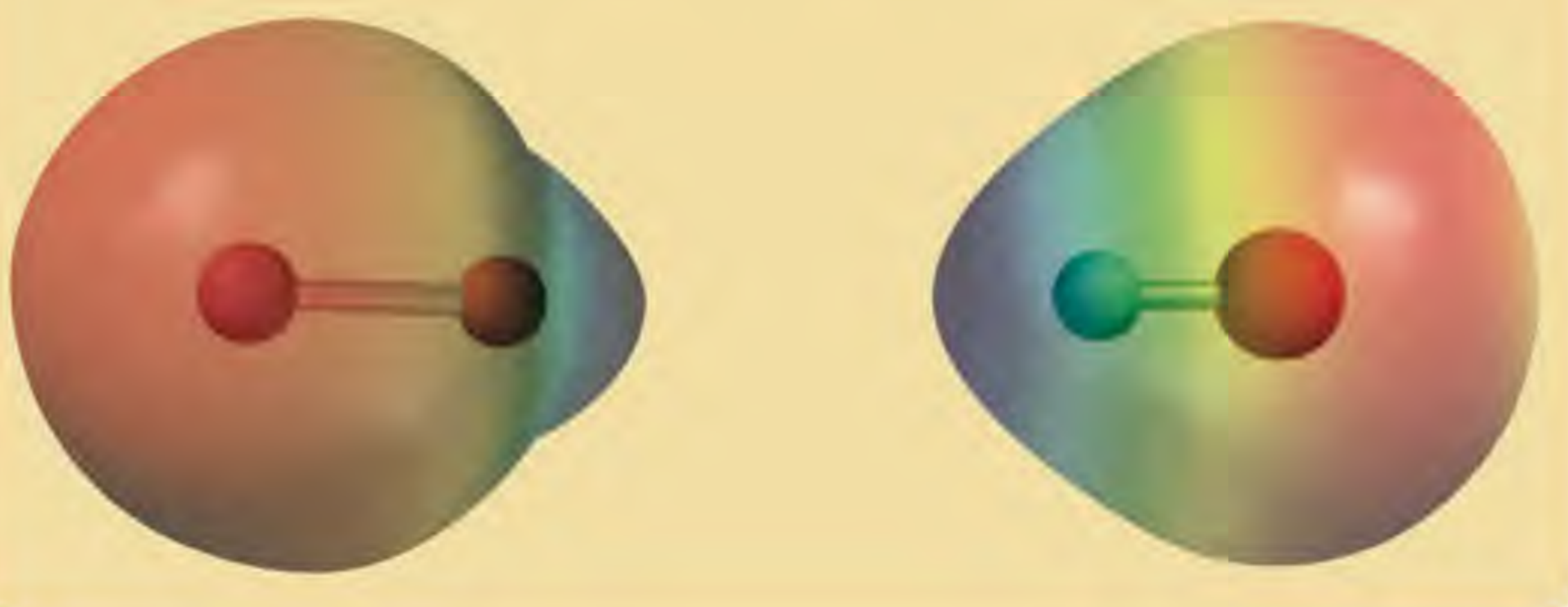
Considere a molécula $NH_3$, na qual o átomo de N forma três ligações simples com os átomos de H. A densidade eletrônica será deslocada de H para N, porque o átomo de N é mais eletronegativo do que o átomo de H. Se a transferência fosse completa, cada H doaria um elétron a N, o qual teria uma carga total de $-3$, enquanto cada H teria uma carga de $+1$. Assim, atribuímos o número de oxidação $-3$ a N e o número de oxidação $+1$ a H na molécula $NH_3$.

O oxigênio tem normalmente o número de oxidação $-2$ nos seus compostos, exceto no peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$), cuja estrutura de Lewis é

$$\text{H}-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-\text{H}$$

Uma ligação entre átomos idênticos não contribui para o número de oxidação desses átomos porque o par de elétrons dessa ligação é *igualmente* compartilhado. Como H tem o número de oxidação $+1$, cada O tem o número de oxidação $-1$.

Você consegue ver agora por que o flúor tem sempre o número de oxidação $-1$? Dos elementos conhecidos, ele é o mais eletronegativo e forma *sempre* uma ligação simples nos seus compostos. Logo, ele teria sempre a carga $-1$ se a transferência eletrônica fosse completa.

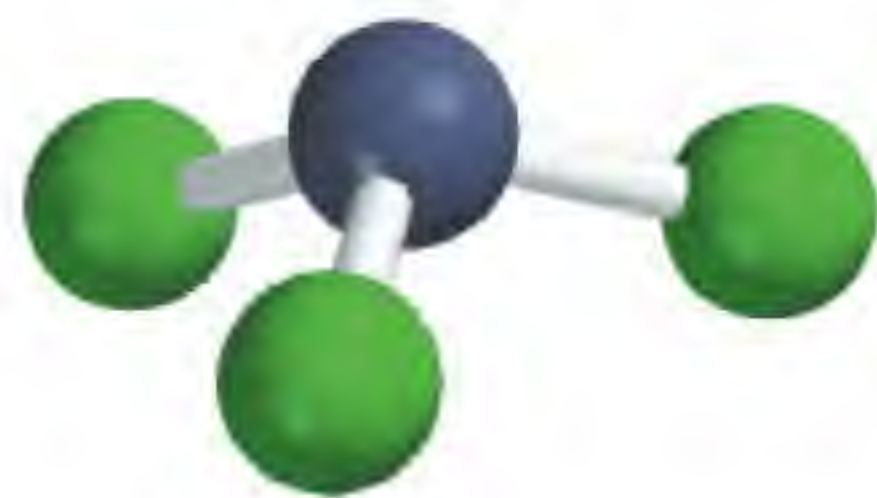
### *Revisão de conceitos*

Identifique os mapas de potencial eletrostático apresentados aqui para o HCl e o LiH. O átomo H está à esquerda em ambos os diagramas.

## 9.6 Escrevendo as estruturas de Lewis

Embora a regra do octeto e as estruturas de Lewis não apresentem uma imagem completa da ligação covalente, elas ajudam a explicar as ligações em muitos compostos e dão conta das propriedades e reações das moléculas. Por esta razão, é útil adquirir prática na escrita de estruturas de Lewis para os compostos. Os passos fundamentais são os seguintes:

1. Escreva o esqueleto estrutural do composto utilizando os símbolos químicos e colocando os átomos ligados entre si perto uns dos outros. Para compostos simples, esta tarefa é razoavelmente fácil. Para compostos mais complexos, são necessárias informações acerca da estrutura do composto ou suposições inteligentes sobre ela. Em geral, o átomo menos eletronegativo ocupa a posição central. O hidrogênio e o flúor ocupam normalmente as posições terminais (extremos) na estrutura de Lewis.
2. Conte o número total de elétrons de valência, recorrendo, se necessário, à Figura 9.1. Para ânions poliatômicos, adicione o número total de cargas negativas a este total. (Por exemplo, para o íon $CO_3^{2-}$ adicionamos dois elétrons porque a carga 2− indica que existem dois elétrons a mais do que os fornecidos pelos átomos neutros.) Para cátions poliatômicos, subtraímos o número de cargas positivas desse total. (Assim, para $NH_4^+$ subtraímos um elétron porque a carga 1+ indica a perda de um elétron do grupo formado pelos átomos neutros.)
3. Desenhe uma ligação covalente simples entre o átomo central e cada um dos átomos a seu redor. Complete os octetos dos átomos ligados ao átomo central. (Lembre-se de que a camada de valência de um átomo de hidrogênio fica completa apenas com dois elétrons.) Os elétrons que pertencem ao átomo central ou aos átomos vizinhos devem ser representados por pares isolados quando não se encontram envolvidos na ligação. O número total de elétrons a ser utilizado é o que foi determinado no passo 2.
4. Após completar as etapas 1-3, se o átomo central tiver menos de oito elétrons, tente adicionar ligações duplas e triplas entre o átomo central e os átomos vizinhos, utilizando os pares isolados destes últimos átomos para completar o octeto do átomo central.

Quando se desenham estruturas de Lewis, o hidrogênio segue a "regra do dueto".

Os Exemplos 9.3, 9.4 e 9.5 ilustram o procedimento em quatro passos para escrever as estruturas de Lewis de compostos e íons.

$NF_3$ é um gás incolor, inodoro e inerte.

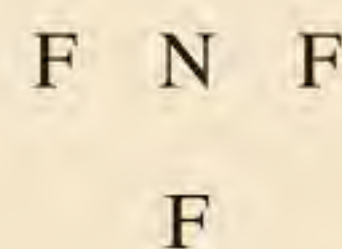
### Exemplo 9.3

Escreva a estrutura de Lewis do trifluoreto de nitrogênio ($NF_3$) no qual todos os átomos de F estão ligados ao átomo de N.

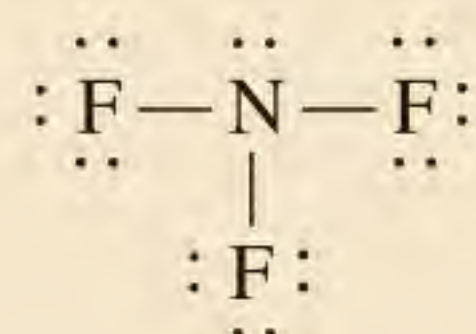
***Resolução*** Seguimos o procedimento anterior para escrever a estrutura de Lewis.

*Passo 1:* O átomo de N é menos eletronegativo do que F, de modo que o esqueleto estrutural de $NF_3$ é

F N F

F

*Passo 2:* As configurações eletrônicas das camadas eletrônicas mais externas de N e F são, respectivamente, $2s^22p^3$ e $2s^22p^5$. Assim, há 5 + (3 × 7), ou 26 elétrons de valência para distribuir em $NF_3$.

*Passo 3:* Desenhamos uma ligação covalente simples entre o N e cada F e completamos os octetos para os átomos de F. Colocamos os dois elétrons restantes em N:

```
 ..   ..   ..
:F — N — F:
 ..   |    ..
     :F:
      ..
```

Visto que esta estrutura satisfaz a regra do octeto para todos os átomos, o passo 4 não é necessário.

***Verificação*** Conte os elétrons de valência em $NF_3$ (nas ligações e nos pares isolados). O resultado é 26, igual ao número total de elétrons de valência nos três átomos de F ($3 \times 7 = 21$) e no átomo de N (5).

Problema semelhante: 9.45.

***Exercício*** Escreva a estrutura de Lewis para o dissulfeto de carbono ($CS_2$).

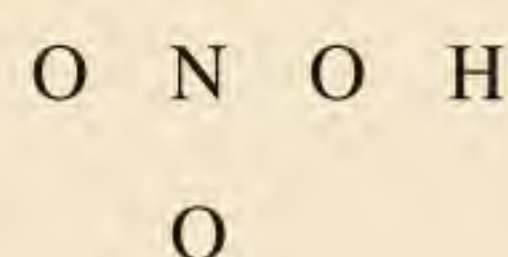
## Exemplo 9.4

Escreva a estrutura de Lewis do ácido nítrico ($HNO_3$) em que os três átomos de O estão ligados ao átomo central de N e o átomo ionizável de H está ligado a um dos átomos de O.

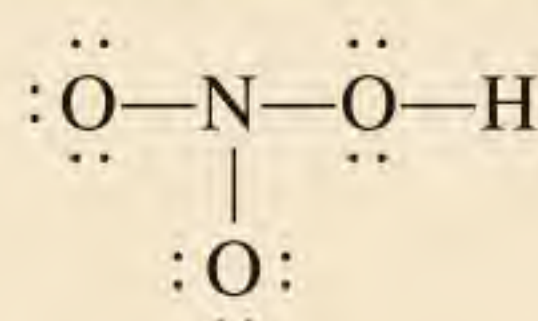
HNO$_3$ é um eletrólito forte.

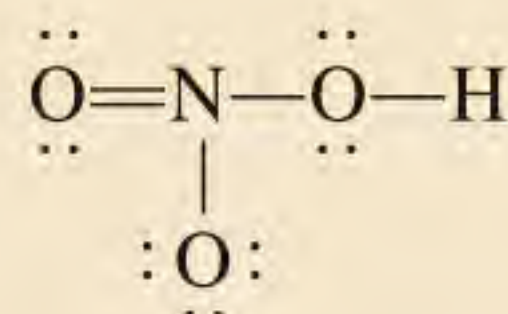
***Resolução*** Seguimos o procedimento já delineado para a escrita de estruturas de Lewis.

*Passo 1:* O esqueleto estrutural do $HNO_3$ é

```
O  N  O  H

   O
```

*Passo 2:* As configurações eletrônicas das camadas mais externas de N, O e H são $2s^22p^3$ e $2s^22p^4$ e $1s^1$, respectivamente. Assim, há $5 + (3 \times 6) + 1$, ou 24 elétrons de valência para distribuir em $HNO_3$.

*Passo 3:* Desenhamos uma ligação covalente simples entre N e cada um dos três átomos de O e entre um dos átomos de O e o átomo de H. Então, distribuímos os elétrons de modo a cumprir a regra do octeto para os átomos de O:

```
 ..       ..
:O — N — O — H
 ..   |   ..
     :O:
      ..
```

*Passo 4:* Vemos que esta estrutura satisfaz a regra do octeto para todos os átomos de O, mas não para o átomo de N. Este tem apenas seis elétrons. Assim, movemos um par isolado de um dos átomos terminais O de modo a formar outra ligação com N. Agora, a regra do octeto também é satisfeita para o átomo N:

```
..       ..
O = N — O — H
..   |   ..
    :O:
     ..
```

***Verificação*** Verifique que todos os átomos (exceto H) satisfazem a regra do octeto. Conte os elétrons de valência em $HNO_3$ (nas ligações e nos pares isolados). O resultado é 24, igual ao número total de elétrons de valência nos três átomos O ($3 \times 6 = 18$), no átomo N (5) e no átomo H (1).

Problema semelhante: 9.45.

***Exercício*** Escreva a estrutura de Lewis do ácido fórmico (HCOOH).

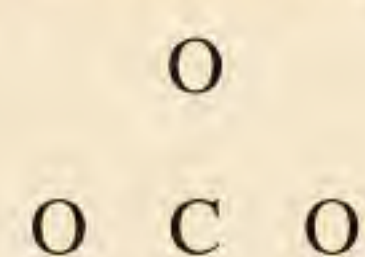
$CO_3^{2-}$

## Exemplo 9.5

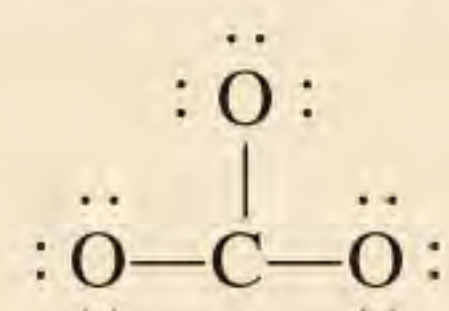
Escreva a estrutura de Lewis do íon carbonato ($CO_3^{2-}$)

***Resolução*** Seguimos o procedimento anterior para a escrita de estruturas de Lewis e notamos que se trata de um ânion com duas cargas negativas.

*Passo 1:* Podemos deduzir o esqueleto estrutural do íon carbonato reconhecendo que o C é menos eletronegativo do que o O. Logo, é mais provável que ocupe uma posição central como a seguinte:

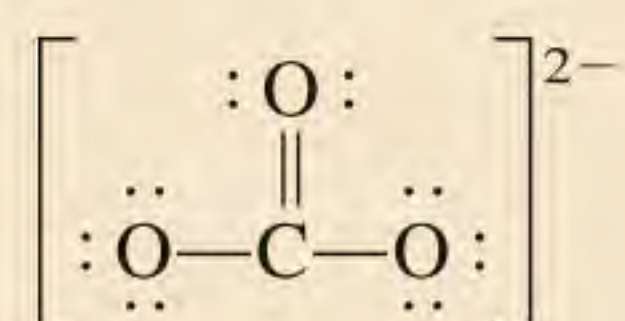
```
   O

O  C  O
```

*Passo 2:* As configurações eletrônicas da camada mais externa do C e do O são $2s^22p^2$ e $2s^22p^4$, respectivamente, e o próprio íon tem duas cargas negativas. Assim, o número total de elétrons é $4 + (3 \times 6) + 2$, ou 24.

*Passo 3:* Desenhamos uma ligação covalente simples entre o C e cada O e assim cumprimos a regra do octeto para os átomos O:

```
       ..
      :O:
  ..   |   ..
 :O—C—O:
  ..       ..
```

Esta estrutura tem todos os 24 elétrons.

*Passo 4*: A regra do octeto é satisfeita para os átomos de O, mas não para o átomo de C. Assim, movemos um par isolado de um dos átomos de O para formar outra ligação com o C. Agora, a regra do octeto também é satisfeita para o átomo de C:

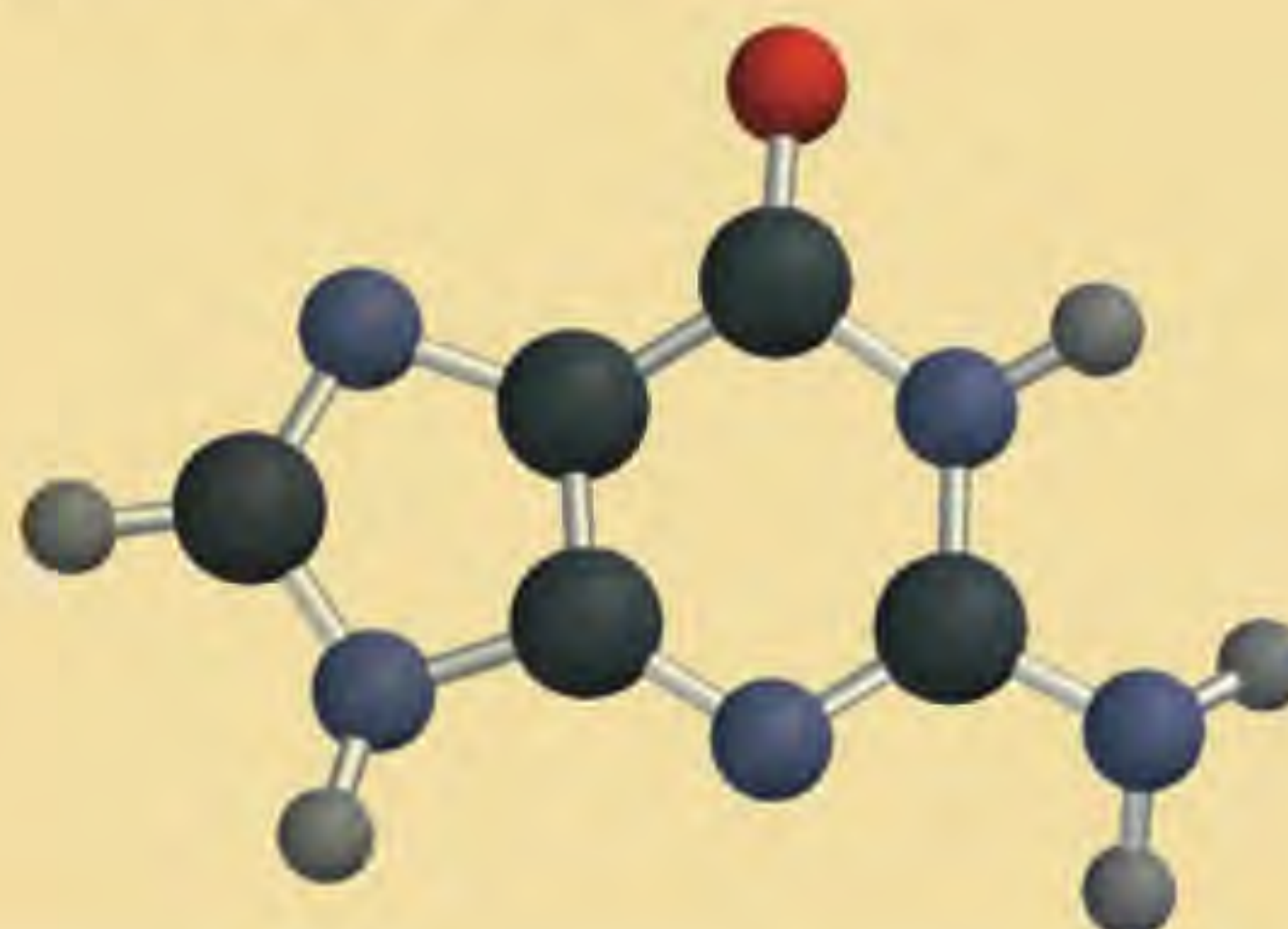
```
 ⌈     :O:      ⌉2−
 |  ..  ‖   ..  |
 | :O—C—O:  |
 ⌊  ..      ..  ⌋
```

Utilizamos colchetes para indicar que a carga −2 pertence ao íon como um todo.

***Verificação*** Assegure-se de que todos os átomos satisfazem a regra do octeto. Conte os elétrons de valência em ($CO_3^{2-}$) (nas ligações químicas e nos pares isolados). O resultado é 24, igual ao número total de elétrons de valência nos três átomos de O ($3 \times 6 = 18$), no átomo de C (4) e duas cargas negativas (2).

Problema semelhante: 9.44.

***Exercício*** Escreva a estrutura de Lewis do íon nitrito ($NO_2^-$).

### *Revisão de conceitos*

O modelo molecular mostrado aqui representa a guanina, um componente da molécula do DNA. Só são mostradas neste modelo as ligações entre os átomos. Desenhe uma estrutura de Lewis completa da molécula que mostre todas as ligações múltiplas e os pares isolados. (Para ver os códigos das cores, consulte a última página do livro.)

## 9.7 Carga formal e estrutura de Lewis

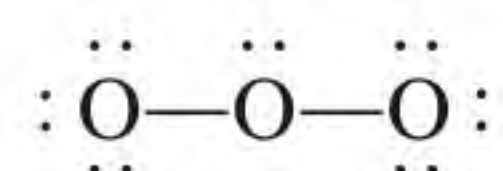
Ao comparar o número de elétrons em um átomo isolado com o número de elétrons que estão associados ao mesmo átomo em uma estrutura de Lewis, podemos determinar a distribuição dos elétrons em uma molécula e desenhar a estrutura de Lewis mais plausível. O procedimento de contagem é o seguinte: em um átomo isolado, o número de elétrons associados ao átomo é simplesmente o número de elétrons de valência. (Como habitual, não precisamos nos preocupar com os elétrons mais internos.) Em uma molécula, os elétrons associados com um átomo são os elétrons não ligantes mais os elétrons em par(es) ligante(s) entre o átomo e outro(s) átomo(s). No entanto, como os elétrons em uma ligação são compartilhados, devemos dividir igualmente os elétrons do par ligante entre os átomos que formam a ligação. A ***carga formal*** de um átomo *é a diferença de carga elétrica entre o número de elétrons de valência em um átomo isolado e o número de elétrons atribuídos a esse átomo em uma estrutura de Lewis.*

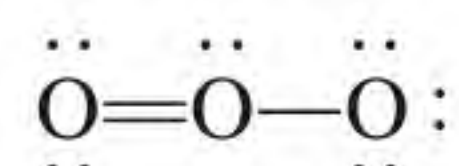
Para atribuir o número de elétrons a um átomo em uma estrutura de Lewis, procedemos do seguinte modo:

- Todos os elétrons não ligantes são atribuídos ao átomo.
- Quebramos a(s) ligação(ões) entre esse átomo e o(s) outro(s) átomo(s) e atribuímos metade dos elétrons ligantes ao átomo considerado.

Ozônio líquido abaixo do seu ponto de ebulição (−111,3°C). O ozônio é um gás tóxico, azul-claro e com odor acre.

Vamos ilustrar o conceito de carga formal utilizando a molécula de ozônio ($O_3$). Usando o mesmo procedimento por etapas dos Exemplos 9.3 e 9.4, desenhamos o esqueleto estrutural de $O_3$ e adicionamos ligações e elétrons de modo a satisfazer a regra do octeto para os dois átomos terminais:

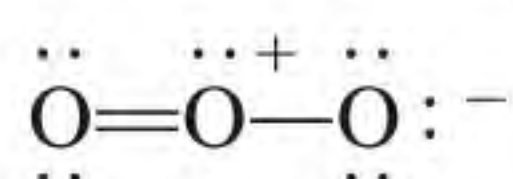
$$:\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}:$$

Podemos ver que, embora todos os elétrons disponíveis sejam utilizados, a regra do octeto não é verificada para o átomo central. Para remediar esta situação, convertemos um par isolado de um dos átomos terminais em uma segunda ligação entre esse átomo terminal e o átomo central, como segue:

$$\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}:$$

A carga formal em cada átomo de $O_3$ pode agora ser calculada de acordo com o seguinte esquema:

| | $\ddot{\underset{..}{O}}$ | $\ddot{O}$ | $\ddot{\underset{..}{O}}:$ |
|---|---|---|---|
| $e^-$ de valência | 6 | 6 | 6 |
| $e^-$ atribuído ao átomo | 6 | 5 | 7 |
| Diferença (carga formal) | 0 | +1 | −1 |

Atribua metade dos elétrons de ligação a cada átomo.

em que as linhas onduladas representam a quebra das ligações. Note que a quebra de uma ligação simples resulta na transferência de um elétron, a quebra de uma ligação dupla resulta em uma transferência de dois elétrons para cada um dos átomos ligantes e assim sucessivamente. As cargas formais dos átomos de $O_3$ são:

$$\ddot{\underset{..}{O}}=\overset{+}{\ddot{O}}-\ddot{\underset{..}{O}}:^-$$

Para cargas positivas e negativas unitárias, omitimos normalmente o numeral 1.

As regras seguintes são úteis para a escrita de cargas formais:

1. Para moléculas, a soma de todas as cargas tem de ser zero porque as moléculas são espécies eletricamente neutras. (Esta regra aplica-se, por exemplo, à molécula $O_3$.)

Na determinação de cargas formais, o átomo na molécula (ou no íon) tem mais elétrons do que os elétrons de valência (carga negativa formal) ou o átomo tem menos elétrons do que os seus elétrons de valência (carga formal positiva)?

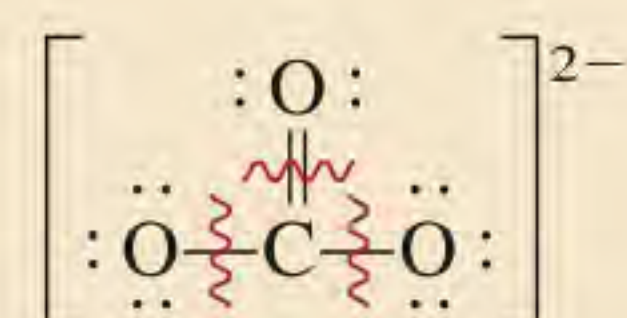
2. Para os cátions, a soma das cargas formais tem de igualar a carga positiva. Para os ânions, a soma das cargas formais tem de igualar a carga negativa.

Repare que as cargas formais ajudam a acompanhar os elétrons de valência e a obter uma imagem qualitativa da distribuição das cargas em uma molécula. Não devemos interpretar as cargas formais como transferência real e completa de elétrons. Por exemplo, na molécula $O_3$ estudos experimentais mostram que o átomo O central tem uma carga parcial positiva, enquanto os átomos de O da extremidade têm uma carga parcial negativa, mas não há evidências de que ocorre uma transferência completa de elétrons de um átomo para o outro.

## Exemplo 9.6

Escreva as cargas formais do íon carbonato.

***Estratégia*** A estrutura de Lewis para o íon carbonato foi desenvolvida no Exemplo 9.5:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \| \\ :\ddot{\text{O}}-\text{C}-\ddot{\text{O}}: \end{array}\right]^{2-}$$

As cargas formais dos átomos podem ser calculadas utilizando o seguinte procedimento.

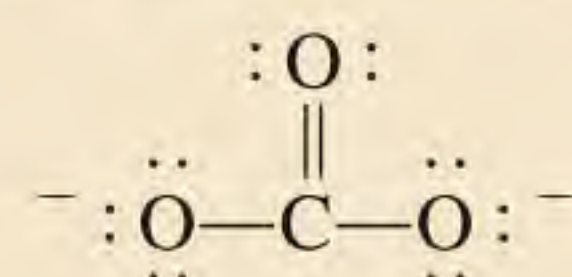
***Resolução*** Subtraímos o número de elétrons não ligantes e metade dos elétrons ligantes dos elétrons de valência de cada átomo.

*O átomo C:* o átomo de C tem quatro elétrons de valência e não possui elétrons não ligantes na estrutura de Lewis. A quebra da ligação dupla e de duas ligações simples dá lugar a uma transferência de quatro elétrons para o átomo de C. Assim, a carga formal é $4 - 4 = 0$.

*O átomo O em C═O:* o átomo de O tem seis elétrons de valência e há quatro elétrons não ligantes no átomo. A quebra da ligação dupla resulta na transferência de dois elétrons para o átomo de O. Aqui, a carga formal é $6 - 4 - 2 = 0$.

*O átomo O em C—O:* este átomo tem seis elétrons não ligantes e a quebra da ligação simples transfere outro elétron para o átomo. A carga formal é $6 - 6 - 1 = -1$.

Assim, a estrutura para $CO_3^{2-}$ com cargas formais é:

$$\begin{array}{c} :\text{O}: \\ \| \\ {}^{-}:\ddot{\text{O}}-\text{C}-\ddot{\text{O}}:{}^{-} \end{array}$$

Problema semelhante: 9.46.

***Verificação*** Note que a soma das cargas formais é $-2$, igual à carga no íon carbonato.

***Exercício*** Escreva as cargas formais para o íon nitrito ($NO_2^-$).

Por vezes, há mais de uma estrutura de Lewis aceitável para uma dada espécie. Nesses casos, frequentemente selecionamos a estrutura de Lewis mais plausível utilizando as cargas formais e as seguintes linhas de orientação:

- Para moléculas, uma estrutura de Lewis na qual não existam cargas formais é preferível a uma estrutura na qual estejam presentes cargas formais.
- Estruturas de Lewis com cargas formais elevadas (+2, +3 e/ou −2, −3, etc.) são menos plausíveis do que aquelas com cargas formais baixas.
- Entre estruturas de Lewis com distribuições semelhantes de cargas formais, a estrutura mais plausível é aquela em que as cargas formais negativas estejam localizadas nos átomos mais eletronegativos.

O Exemplo 9.7 mostra como as cargas formais facilitam a escolha da estrutura de Lewis correta para uma molécula.

## Exemplo 9.7

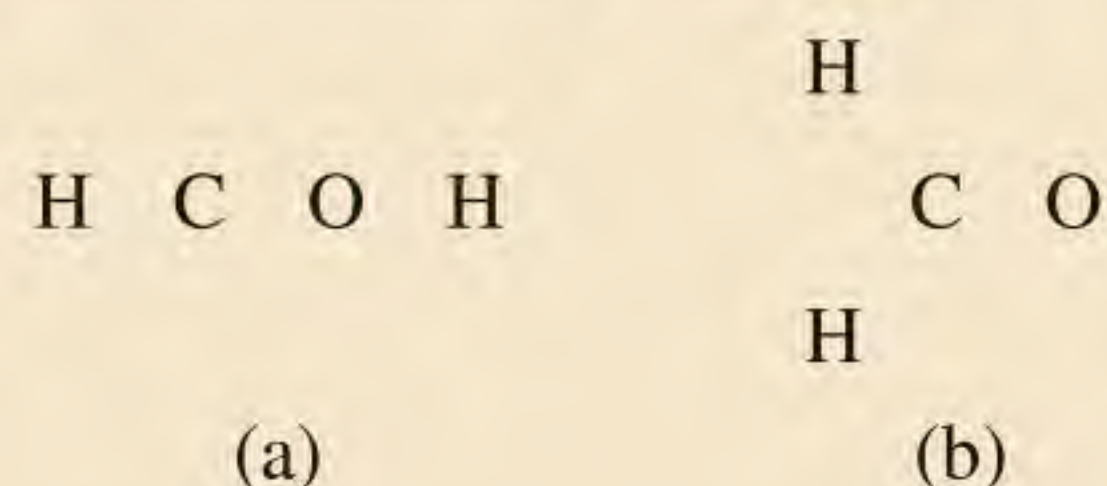
O formaldeído ($CH_2O$), um líquido com um odor desagradável, tem sido tradicionalmente usado para preservar animais mortos. Desenhe a estrutura de Lewis mais provável para este composto.

$CH_2O$

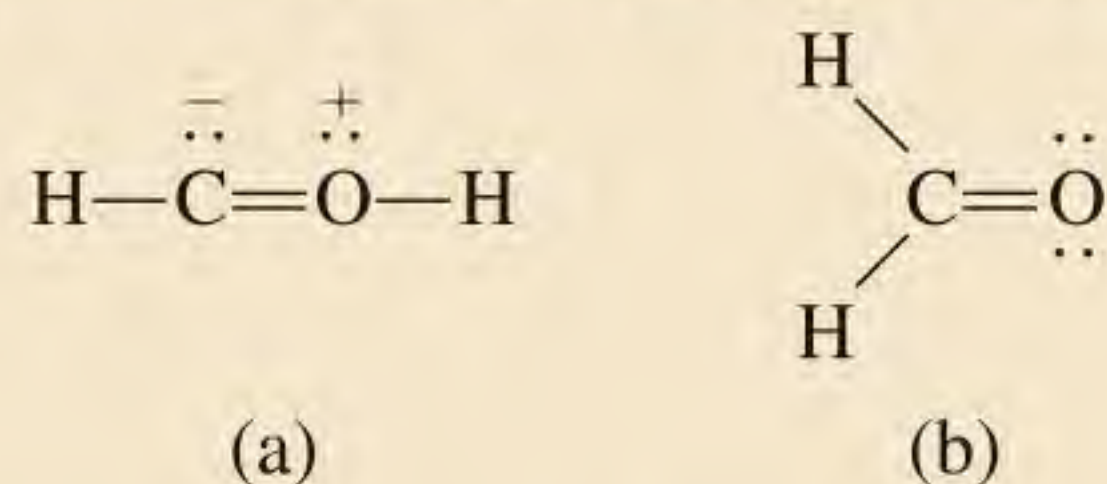
***Estratégia*** Uma estrutura de Lewis plausível deve satisfazer a regra do octeto para todos os elementos, exceto H, e ter as cargas formais (se existirem) distribuídas de acordo com as orientações referentes à eletronegatividade.

***Resolução*** Os dois esqueletos estruturais possíveis são:

H C O H (a)

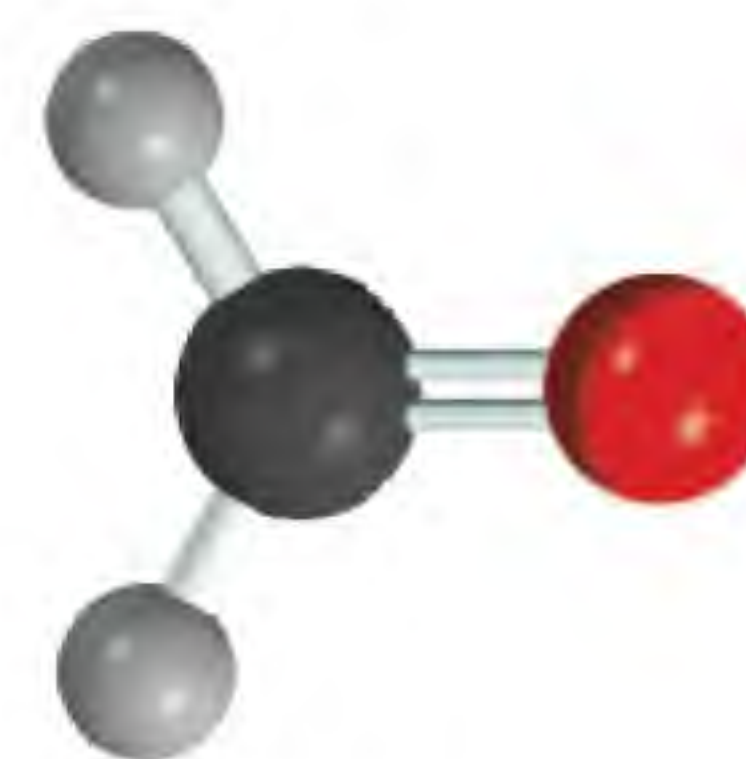
H / C O / H (b)

Primeiro, desenhamos as estruturas de Lewis para cada uma das possibilidades

$\text{H—}\overset{-}{\ddot{\text{C}}}\text{=}\overset{+}{\ddot{\text{O}}}\text{—H}$ (a)

$\text{H}_2\text{C=}\ddot{\underset{..}{\text{O}}}$ (b)

Para mostrar as cargas formais, seguimos o procedimento dado no Exemplo 9.6. Em (a), o átomo de C tem um total de cinco elétrons (um par isolado mais três elétrons da quebra de uma ligação simples e de uma ligação dupla). Como o átomo de C tem quatro elétrons de valência, a carga formal no átomo é $4 - 5 = -1$. O átomo de O tem um total de cinco elétrons (um par isolado e três elétrons da quebra de uma ligação simples e de uma ligação dupla). Como o átomo de O tem seis elétrons de valência, a carga formal no átomo é $6 - 5 = +1$. Em (b), o átomo de C tem um total de quatro elétrons da quebra de duas ligações simples e de uma ligação dupla, de modo que a sua carga formal é $4 - 4 = 0$. O átomo de O tem um total de seis elétrons (dois pares isolados e dois elétrons da quebra de uma ligação dupla). Portanto, a carga formal no átomo é $6 - 6 = 0$. Embora ambas as estruturas satisfaçam a regra do octeto, a estrutura (b) é a mais provável porque não possui cargas formais.

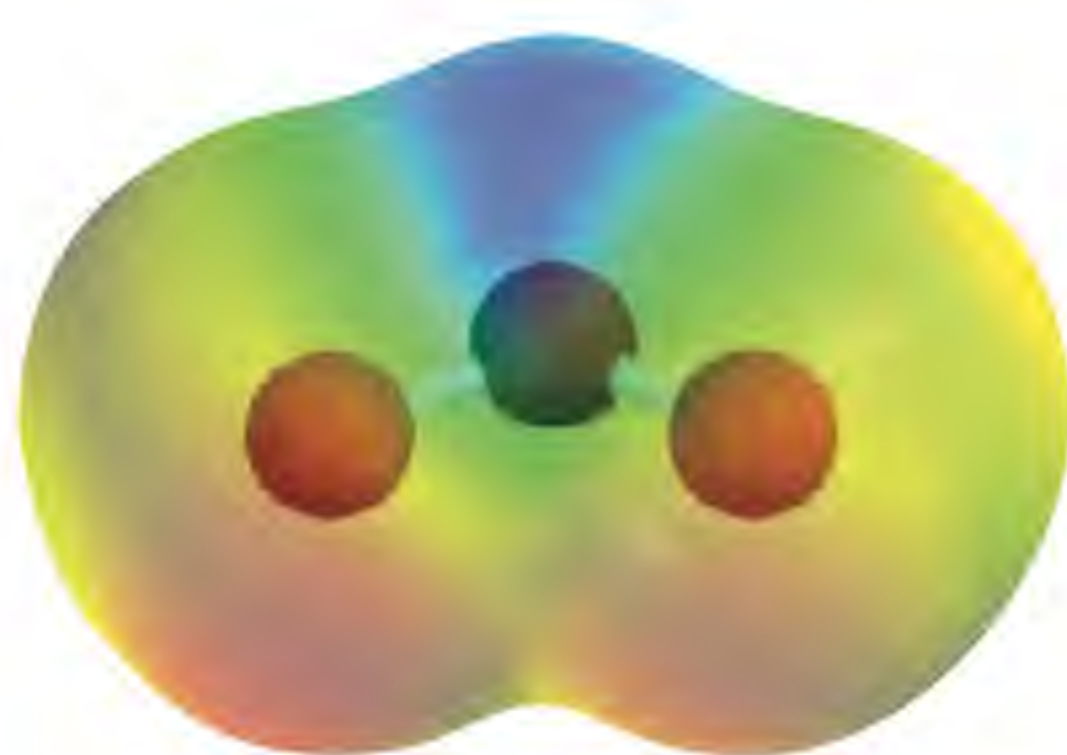
***Verificação*** Certifique-se de que, em cada caso, o número total de elétrons de valência é 12. Você pode sugerir duas outras razões pelas quais (a) é menos plausível?

Problema semelhante: 9.47.

***Exercício*** Desenhe a estrutura de Lewis mais razoável para uma molécula que contenha um átomo de N, um átomo de C e um átomo de H.

### Revisão de conceitos

Considere três arranjos atômicos possíveis para a cianamida ($CH_2N_2$): (a) $H_2CNN$, (b) $H_2NCN$, (c) HNNCH. Utilizando as cargas formais como guia, determine qual é o arranjo mais plausível.

## 9.8 Conceito de ressonância

O nosso desenho da estrutura de Lewis para o ozônio ($O_3$) satisfez a regra do octeto para o átomo central porque colocamos uma ligação dupla entre esse átomo

Mapa do potencial eletrostático do $O_3$. A densidade eletrônica está igualmente distribuída entre os dois átomos O terminais.

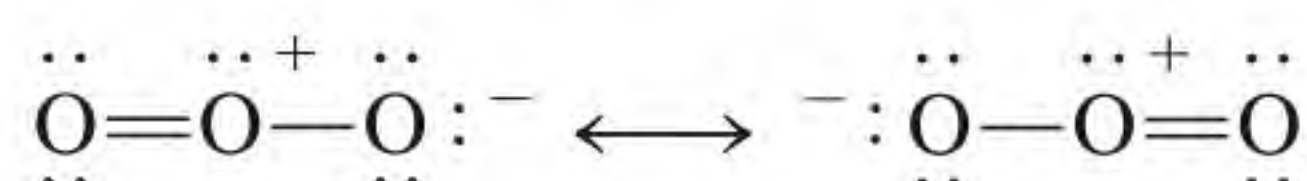
Animação Ressonância

e um dos dois átomos terminais O. De fato, podemos colocar a ligação dupla em qualquer um dos dois lugares alternativos, conforme mostram estas duas estruturas de Lewis equivalentes:

$$\ddot{O}=\overset{+}{\ddot{O}}-\ddot{O}:^{-} \qquad {}^{-}:\ddot{O}-\overset{+}{\ddot{O}}=\ddot{O}$$

No entanto, nenhuma destas duas estruturas de Lewis explica os comprimentos de ligação conhecidos para a molécula $O_3$.

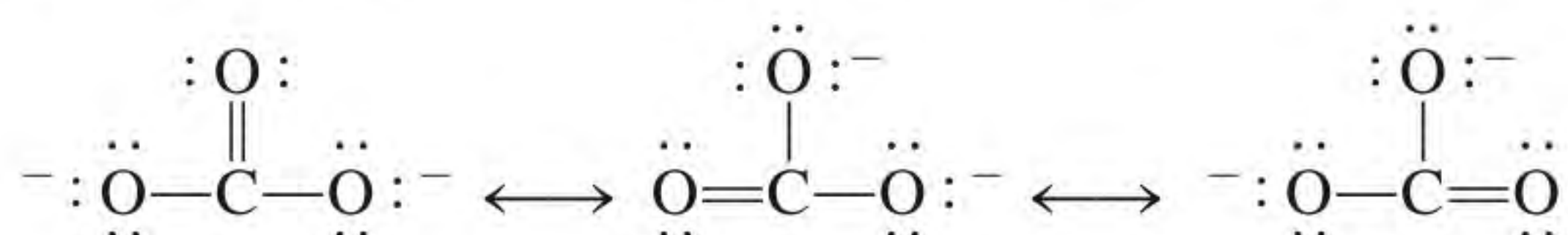
Seria de se esperar que o comprimento da ligação O—O em $O_3$ fosse maior do que o da ligação O═O, porque se sabe que as ligações duplas são mais curtas do que as ligações simples. Todavia, evidências experimentais mostram que ambas as ligações oxigênio-oxigênio têm o mesmo comprimento (128 pm). Para resolver esta discrepância, utilizamos *ambas* as estruturas de Lewis para representar a molécula de ozônio:

$$\ddot{O}=\overset{+}{\ddot{O}}-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow {}^{-}:\ddot{O}-\overset{+}{\ddot{O}}=\ddot{O}$$

Cada uma destas estruturas é denominada como uma estrutura de ressonância. Uma ***estrutura de ressonância*** é, então, *cada uma de duas ou mais estruturas de Lewis para uma molécula particular que não possa ser descrita adequadamente por apenas uma estrutura de Lewis*. O símbolo ⟷ indica que as estruturas representadas são estruturas, ou formas, de ressonância.

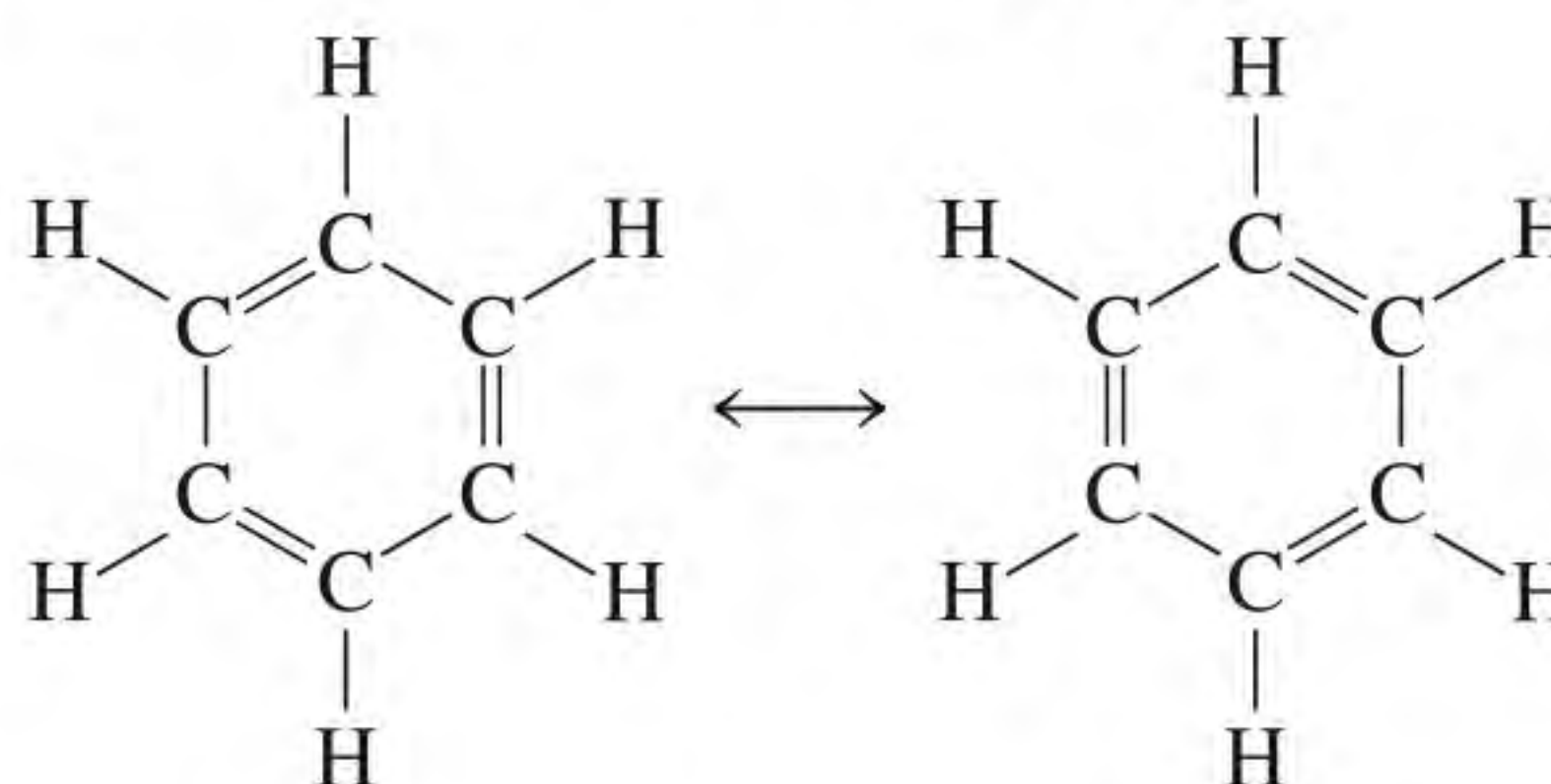
O próprio termo ***ressonância*** significa *o uso de duas ou mais estruturas de Lewis para representar uma molécula particular*. Do mesmo modo que um viajante medieval europeu na África descreveu um rinoceronte como um cruzamento entre um grifo e um unicórnio, dois animais conhecidos, mas imaginários, descrevemos a molécula de ozônio, uma molécula real, em termos de duas estruturas conhecidas, mas inexistentes.

Um conceito falso muito comum acerca da ressonância é a noção de que uma molécula, tal como a do ozônio, de algum modo transita rapidamente de uma estrutura de ressonância para outra. Lembre-se sempre de que *nenhuma* das estruturas de ressonância representa adequadamente a molécula, a qual tem a sua própria estrutura estável e única. "Ressonância" é uma invenção humana concebida para contornar as limitações dos modelos simples das ligações químicas. Continuando a analogia animal, o rinoceronte é um ser "próprio" e não uma oscilação entre o mítico grifo e o unicórnio!

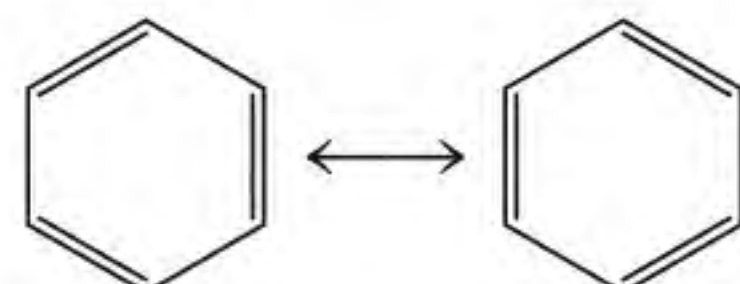
O íon carbonato fornece outro exemplo de ressonância:

$${}^{-}:\ddot{O}-\underset{}{C}(=\ddot{O}:)-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow \ddot{O}=C(-\ddot{O}:^{-})-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow {}^{-}:\ddot{O}-C(-\ddot{O}:^{-})=\ddot{O}$$

De acordo com as evidências experimentais, todas as ligações carbono-oxigênio são equivalentes no íon $CO_3^{2-}$. Logo, as propriedades do íon carbonato são mais bem explicadas pela consideração das suas estruturas de ressonância em conjunto.

O conceito de ressonância aplica-se de igual modo a sistemas orgânicos. Um bom exemplo é a molécula de benzeno ($C_6H_6$):

A estrutura hexagonal do benzeno foi proposta pela primeira vez pelo químico alemão August Kekulé (1829-1896).

Se uma destas estruturas de ressonância correspondesse à estrutura real do benzeno, haveria dois comprimentos de ligação diferentes entre átomos C adjacentes, um característico de uma ligação simples e o outro de uma ligação dupla. Na realidade, o comprimento de ligação entre todos os átomos de carbono adjacentes do benzeno é 140 pm, o qual é menor do que o de uma ligação C—C (154 pm) e maior do que o de uma ligação C═C (133 pm).

Um modo simples de desenhar a estrutura da molécula de benzeno e de outros compostos contendo o "anel benzênico" é mostrar apenas o esqueleto e não os átomos de carbono e de hidrogênio. Com esta convenção, as estruturas de ressonância são representadas por

$$⬡ \longleftrightarrow ⬡$$

Note que os átomos de C nos cantos do hexágono e os átomos de H são todos omitidos, embora a sua existência esteja subentendida. São mostradas apenas as ligações entre os átomos de C.

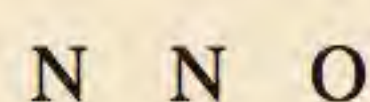
Lembre-se desta regra importante para desenhar estruturas de ressonância: as posições dos elétrons, mas não as dos átomos, podem ser rearranjadas em diferentes estruturas de ressonância. Em outras palavras, os mesmos átomos têm de estar ligados uns aos outros em todas as estruturas de ressonância para uma dada espécie.

Até agora, todas as estruturas de ressonância mostradas nos exemplos contribuem igualmente para a estrutura real das moléculas e dos íons. Nem sempre isso acontece, como veremos no Exemplo 9.8.

## Exemplo 9.8

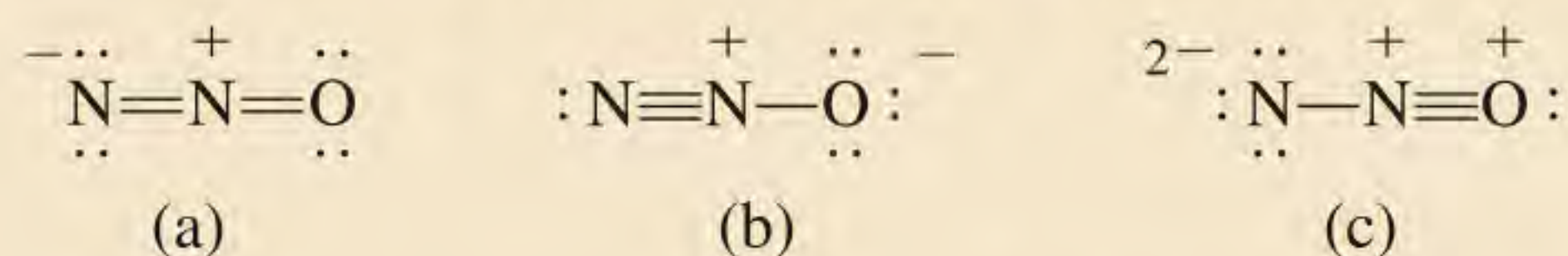
Desenhe três estruturas de ressonância para a molécula do óxido nitroso, $N_2O$ (o arranjo atômico é NNO). Indique as cargas formais. Classifique as estruturas pela sua importância relativa nas propriedades globais da molécula.

***Estratégia*** O esqueleto estrutural do $N_2O$ é

N N O

Seguimos o processo utilizado nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar estruturas de Lewis e calcular cargas formais.

***Resolução*** As três estruturas de ressonância equivalentes são as seguintes

$$\overset{-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}}{=}\overset{+}{N}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \qquad :N{\equiv}\overset{+}{N}{-}\overset{-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}: \qquad \overset{2-}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}}{-}\overset{+}{N}{\equiv}\overset{+}{O}:$$

(a) (b) (c)

Vemos que as três estruturas apresentam cargas formais. A estrutura (b) é a mais importante porque a carga negativa está no átomo de oxigênio mais eletronegativo. A estrutura (c) é a menos importante porque apresenta a maior separação das cargas formais. Além disso, a carga positiva está no átomo de oxigênio mais eletronegativo.

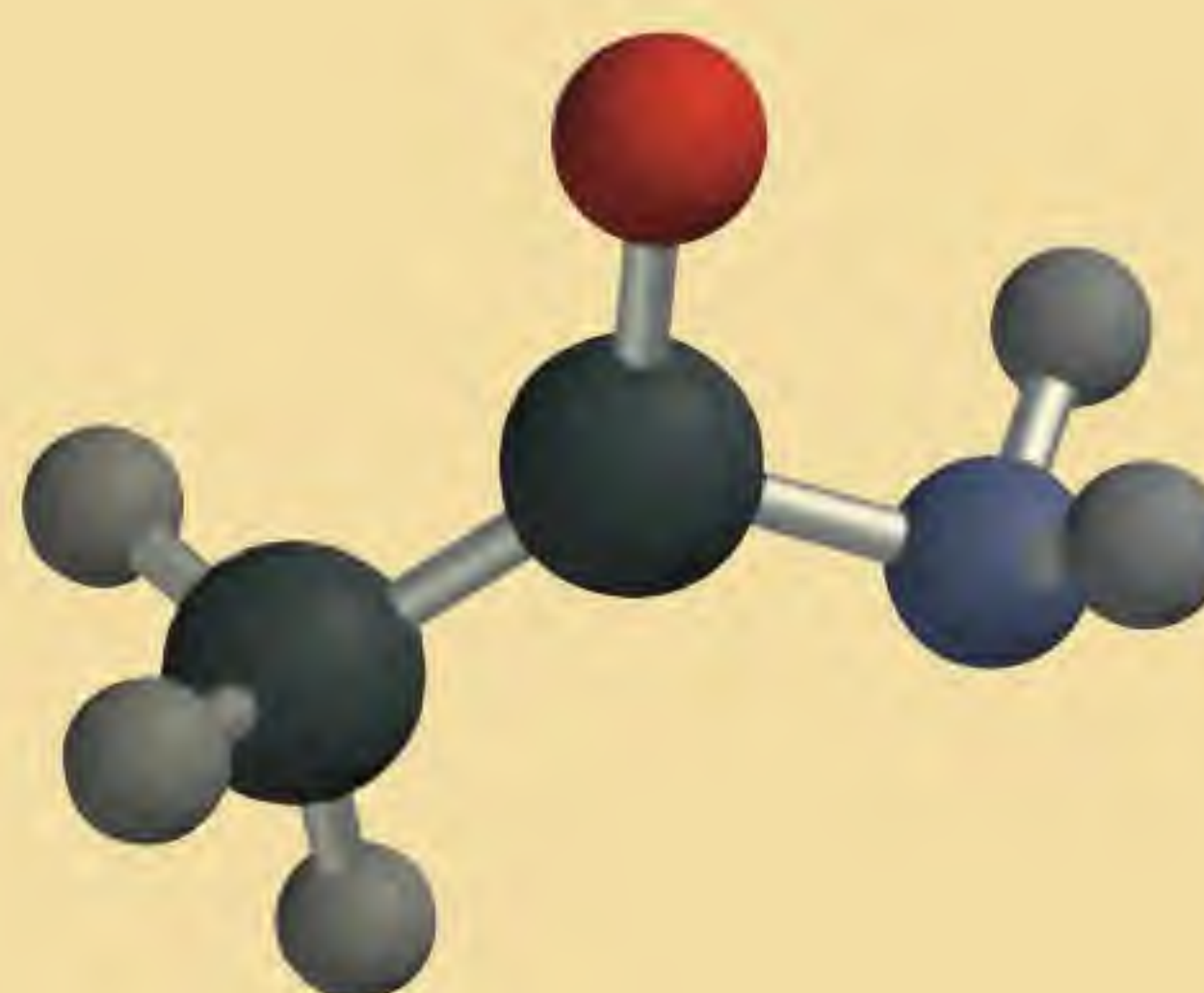
As estruturas de ressonância com cargas formais superiores a +2 ou −2 são geralmente consideradas altamente implausíveis e podem ser rejeitadas.

***Verificação*** Assegure-se de que não há alteração nas posições dos átomos nas estruturas. Como N tem cinco elétrons de valência e cada O tem seis elétrons de valência, o número total de elétrons de valência é $5 \times 2 + 6 = 16$. A soma das cargas formais em cada estrutura é zero.

Problemas semelhantes: 9.51, 9.56.

***Exercício*** Desenhe três estruturas de ressonância para o íon tiocianato, $SCN^-$. Classifique as estruturas em ordem decrescente de importância.

### Revisão de conceitos

O modelo molecular apresentado a seguir representa a acetamida, que é utilizada como solvente orgânico. Neste modelo apenas são mostradas as ligações entre os átomos. Desenhe duas estruturas de ressonância para a molécula que mostrem as posições das ligações múltiplas e as cargas formais.

## 9.9 Exceções à regra do octeto

Conforme mencionado anteriormente, a regra do octeto aplica-se sobretudo aos elementos do segundo período. As exceções à regra do octeto são de três tipos: um octeto incompleto, um número ímpar de elétrons, ou mais de oito elétrons de valência ao redor do átomo central.

### Octeto incompleto

O berílio, ao contrário dos outros elementos do Grupo 2, forma principalmente compostos covalentes dos quais o $BeH_2$ é um exemplo.

Em alguns compostos, o número de elétrons que rodeia o átomo central em uma molécula estável é menor do que oito. Considere, por exemplo, o berílio, que é um elemento do Grupo 2 (e do segundo período). A configuração eletrônica do berílio é $1s^2 2s^2$ (tem dois elétrons de valência no orbital $2s$). Na fase gasosa, o hidreto de berílio ($BeH_2$) existe na forma de moléculas isoladas ou discretas. A estrutura de Lewis do $BeH_2$ é

$$\text{H—Be—H}$$

Como podemos ver, o átomo de Be está rodeado por apenas quatro elétrons e não há como satisfazer a regra do octeto para o berílio nesta molécula.

Os elementos do Grupo 3, particularmente o boro e o alumínio, também têm tendência em formar compostos com menos de oito elétrons em torno de seus átomos. Tomemos o boro como exemplo. Como a sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^1$, ele tem um total de três elétrons de valência. O boro reage com os halogênios para formar uma classe de compostos com a fórmula geral $BX_3$, em que X é um átomo de halogênio. Assim, no trifluoreto de boro há apenas seis elétrons em torno do átomo de boro:

```
        ..
       :F:
        |
   ..   |
  :F—B
   ..   |
       :F:
        ..
```

As seguintes estruturas de ressonância contêm uma ligação dupla entre os átomos B e F e satisfazem a regra do octeto para o boro:

$$^{+}F{=}B^{-}(F)_2 \longleftrightarrow F{-}B^{-}({=}F^{+})(F) \longleftrightarrow F{-}B^{-}(F)({=}F^{+})$$

O fato de o comprimento da ligação B—F em $BF_3$ (130,9 pm) ser menor do que o comprimento de uma ligação simples (137,3 pm) dá suporte às estruturas de ressonância, ainda que, em cada caso, a carga formal negativa esteja localizada no átomo de boro, e a carga formal positiva, no átomo de flúor mais eletronegativo.

Embora o trifluoreto de boro seja estável, ele reage prontamente com a amônia. Esta reação é mais bem representada pela estrutura de Lewis, na qual o átomo de boro está rodeado por apenas seis elétrons de valência:

$$BF_3 + :NH_3 \longrightarrow F_3B^{-}{-}N^{+}H_3$$

Assim, parece que as propriedades do $BF_3$ são mais bem explicadas pelas quatro estruturas de ressonância.

A ligação B—N no composto anterior é diferente das ligações covalentes discutidas até agora no sentido de que os dois elétrons são cedidos pelo átomo N. Este tipo de ligação, denominada ***ligação covalente coordenada*** (também referida como *ligação dativa*) é definida como *uma ligação covalente na qual um dos átomos cede ambos os elétrons*. Ainda que as propriedades de uma ligação covalente coordenada não difiram das de uma ligação covalente normal (porque todos os elétrons são semelhantes, independentemente de sua origem), a distinção é útil para acompanhar os elétrons de valência e atribuir as cargas formais.

$NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$

## Moléculas com um número ímpar de elétrons

Algumas moléculas contêm um número *ímpar* de elétrons. Entre elas encontra-se o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio ($NO_2$):

$$\dot{N}{=}O \qquad O{=}N^{+}{-}O:^{-}$$

Uma vez que é necessário um número par de elétrons para haver um emparelhamento completo (de modo a alcançar oito elétrons), a regra do octeto claramente não pode ser satisfeita por todos os átomos em qualquer uma destas moléculas.

As moléculas com um número ímpar de elétrons são, por vezes, designadas por *radicais*. Muitos radicais são altamente reativos, dada a tendência de o elétron desemparelhado formar uma ligação covalente com um elétron desemparelhado de outra molécula. Por exemplo, quando duas moléculas de dióxido de nitrogênio colidem, elas formam o tetróxido de dinitrogênio, no qual a regra do octeto é satisfeita por ambos os átomos N e O:

$$O_2N\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow O_2N{-}NO_2$$

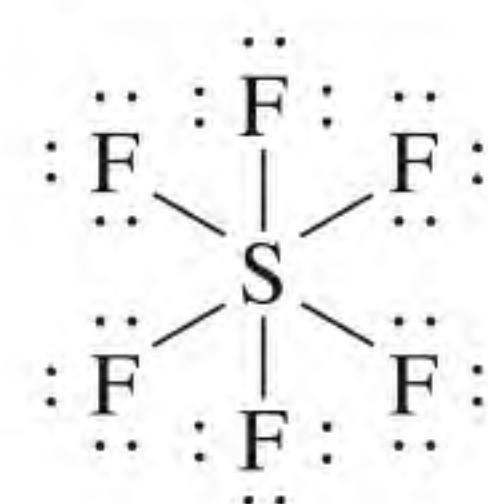
## Octeto expandido

Os átomos dos elementos do segundo período não podem ter mais de oito elétrons de valência, mas os átomos dos elementos a partir do terceiro período da

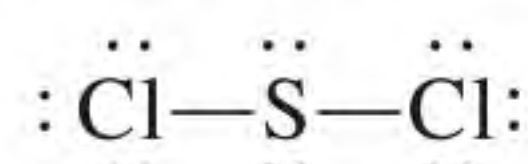
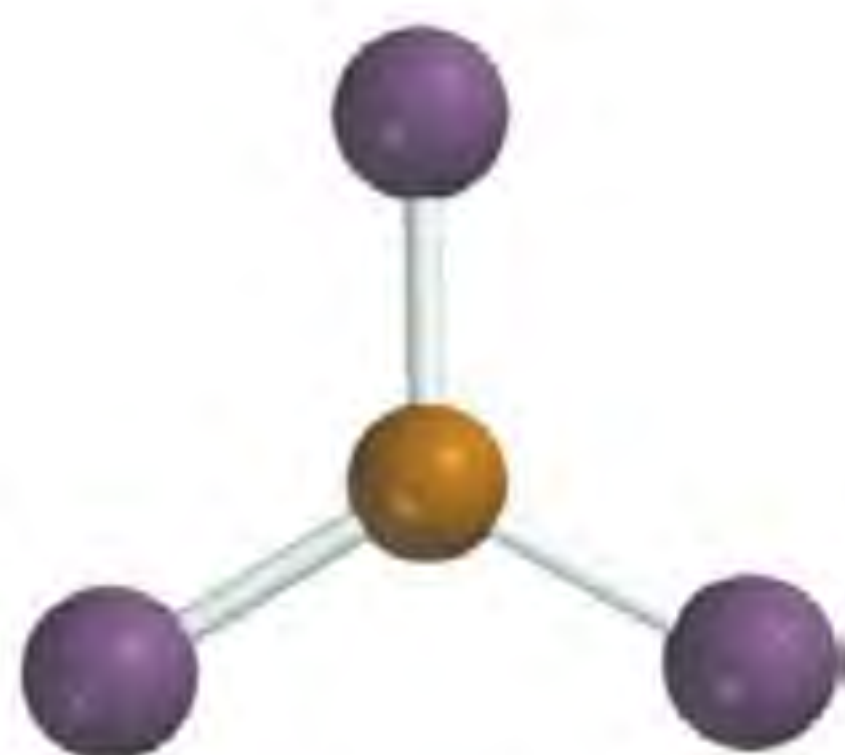
1 2 13 14 15 16 17 18

Amarelo: elementos do segundo período não podem ter um octeto expandido. Azul: os elementos do terceiro período podem ter um octeto expandido. Verde: apenas alguns dos gases nobres podem apresentar um octeto expandido.

Tabela Periódica formam alguns compostos nos quais o átomo central está rodeado por mais de oito elétrons. Além dos orbitais 3*s* e 3*p*, os elementos do terceiro período também têm orbitais 3*d* que podem ser utilizados na formação de ligações. Estes orbitais permitem que um átomo forme um *octeto expandido*. O hexafluoreto de enxofre é um composto muito estável em que existe um octeto expandido. A configuração eletrônica do enxofre é $[Ne]3s^2 3p^4$. Em $SF_6$, cada um dos seis elétrons de valência do enxofre forma uma ligação covalente com o átomo de flúor. Assim, há 12 elétrons em torno do átomo de enxofre central:

```
        ..
 ..   : F :   ..
: F \   |   / F :
 ..   \ | /   ..
        S
 ..   / | \   ..
: F /   |   \ F :
 ..   : F :   ..
        ..
```

No Capítulo 10 veremos que estes 12 elétrons, ou seis pares ligantes, estão acomodados em seis orbitais que se formam a partir do orbital 3*s*, dos três orbitais 3*p* e de dois dos cinco orbitais 3*d*. O enxofre também forma muitos compostos em que o átomo de enxofre obedece a regra do octeto. No dicloreto de enxofre, por exemplo, o S está rodeado por apenas oito elétrons:

```
  ..   ..   ..
: Cl — S — Cl :
  ..   ..   ..
```

O dicloreto de enxofre é um líquido tóxico, de cor vermelho-cereja e mal cheiroso (p.e.: 59°C).

Os Exemplos 9.9 a 9.11 apresentam compostos que não obedecem a regra do octeto.

O $AlI_3$ tende a se dimerizar, ou seja, formar pela união de duas unidades $AlI_3$ $Al_2I_6$.

## Exemplo 9.9

Desenhe a estrutura de Lewis para o tri-iodeto de alumínio ($AlI_3$).

***Estratégia*** Seguimos os procedimentos utilizados nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

***Resolução*** As configurações eletrônicas das camadas mais externas do Al e I são $3s^2 3p^1$ e $5s^2 5p^5$, respectivamente. O número total de elétrons de valência é $3 + 3 \times 7$, ou 24. Como Al é menos eletronegativo do que o I, ele ocupa a posição central e forma três ligações com os átomos de I:

```
         ..
        : I :
  ..      |
: I — Al
  ..      |
        : I :
         ..
```

Note que não há cargas formais nos átomos de Al e de I.

Problema semelhante: 9.62.

***Verificação*** Embora a regra do octeto seja satisfeita para os átomos de I, há apenas seis elétrons de valência ao redor do átomo de Al. Assim, $AlI_3$ é um exemplo de octeto incompleto.

***Exercício*** Desenhe a estrutura de Lewis para $BeF_2$.

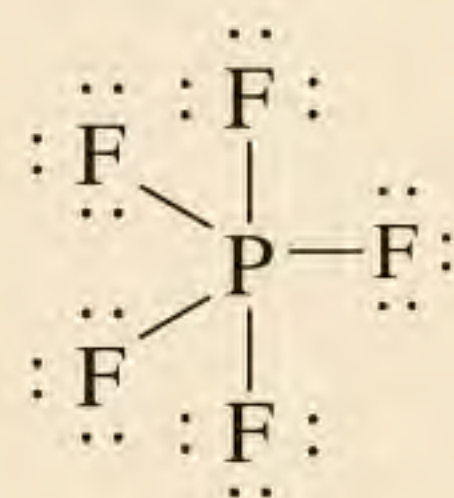
$PF_5$ é um composto gasoso reativo.

## Exemplo 9.10

Desenhe a estrutura de Lewis para o pentafluoreto de fósforo ($PF_5$), no qual os cinco átomos de F estão ligados ao átomo central de P.

***Estratégia*** Note que o P é um elemento do terceiro período. Seguimos os procedimentos dados nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

***Resolução*** As configurações eletrônicas das camadas mais externas para o P e o F são, respectivamente, $3s^23p^3$ e $2s^22p^5$. Assim, o número total de elétrons de valência é 5 + (5 × 7), ou 40. O fósforo, como o enxofre, é um elemento do terceiro período e, portanto, pode ter um octeto expandido. A estrutura de Lewis do $PF_5$ é

$$PF_5: \text{P ligado a cinco átomos } :\ddot{\underset{..}{F}}:$$

Note que não há cargas formais nos átomos de P e de F.

***Verificação*** Embora a regra do octeto seja satisfeita para os átomos de F, há 10 elétrons de valência ao redor do átomo de P, conferindo-lhe um octeto expandido.

***Exercício*** Desenhe a estrutura de Lewis para o pentafluoreto de arsênio ($AsF_5$).

Problema semelhante: 9.64.

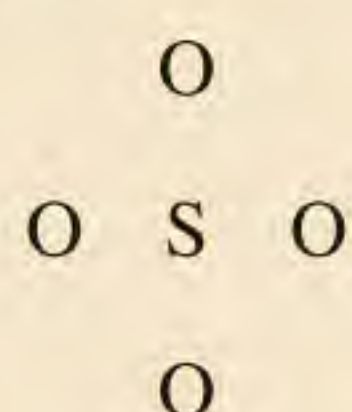
## Exemplo 9.11

Desenhe uma estrutura de Lewis para o íon sulfato ($SO_4^{2-}$) no qual os quatro átomos de O estejam ligados ao átomo central de S.

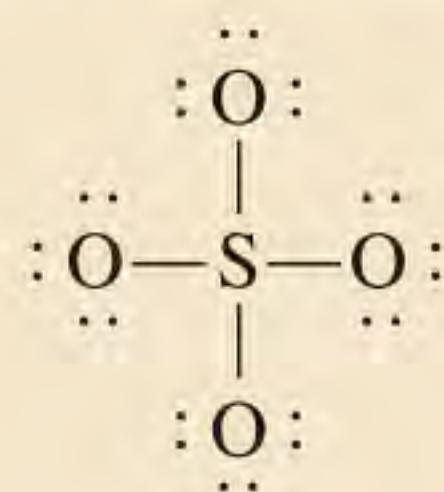
***Estratégia*** Note que o S é um elemento do terceiro período. Seguimos os procedimentos dados nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

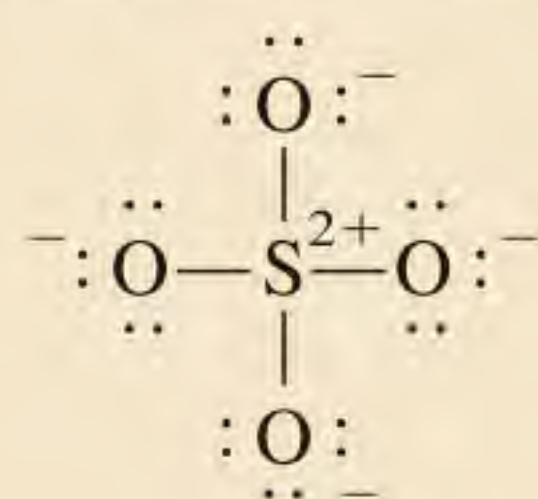
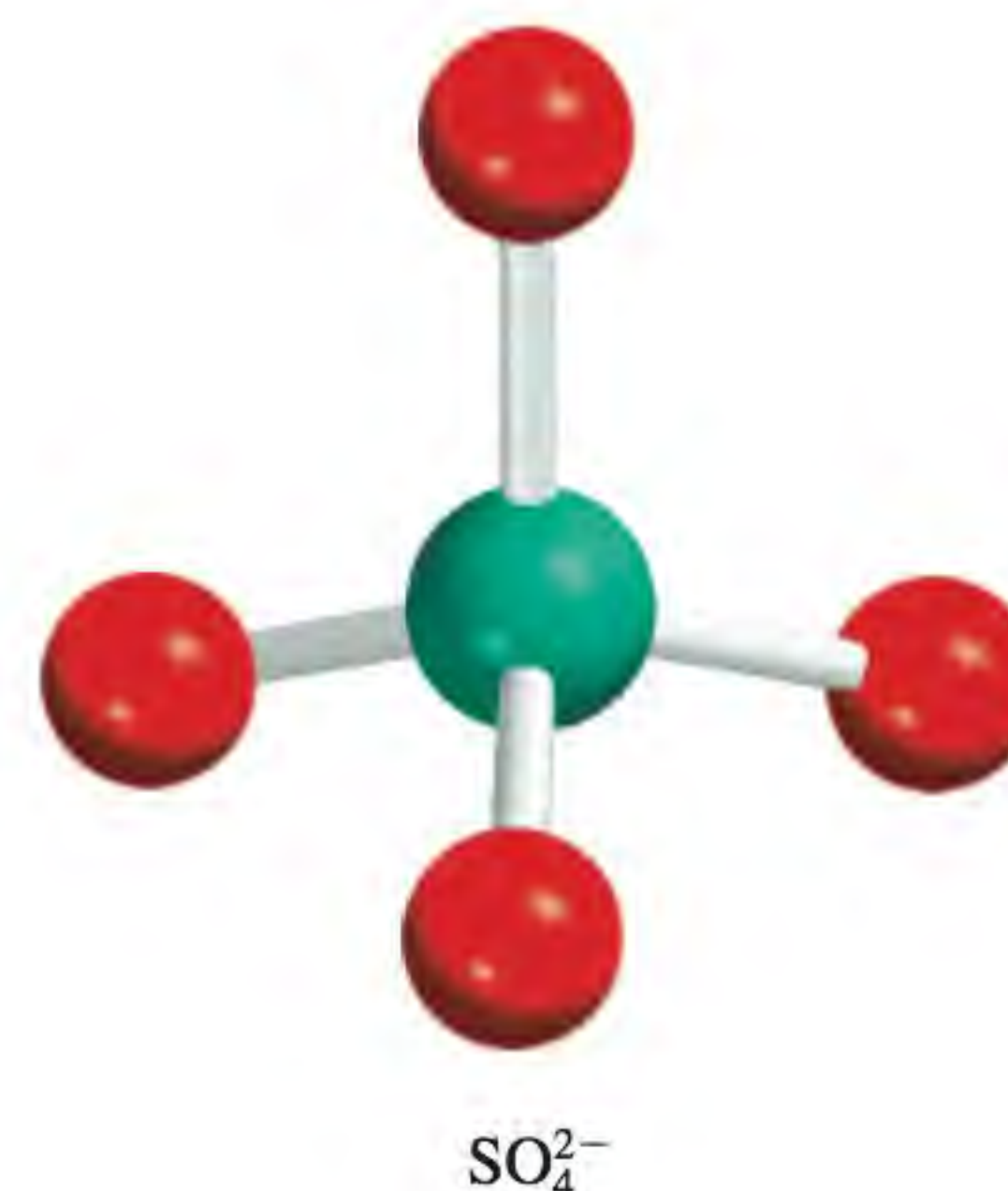
***Resolução*** As configurações eletrônicas das camadas mais externas do S e do O são $3s^23p^4$ e $2s^22p^4$, respectivamente.

*Passo 1:* O esqueleto estrutural de ($SO_4^{2-}$) é

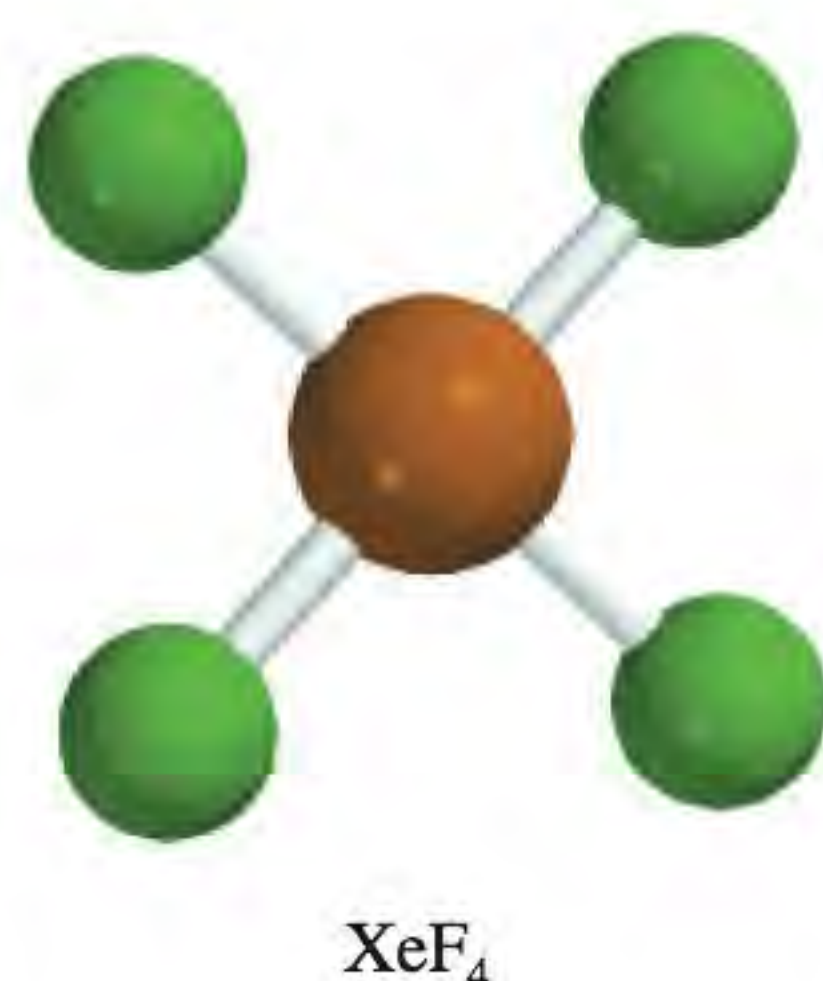
```
  O
O S O
  O
```

*Passo 2:* O oxigênio e o enxofre são ambos elementos do Grupo 16 e, portanto, têm seis elétrons de valência cada. Incluindo as duas cargas negativas, temos de dar conta de um total de 6 + (4 × 6) + 2, ou 32 elétrons de valência em ($SO_4^{2-}$).

*Passo 3:* Desenhamos uma ligação covalente simples entre todos os átomos:

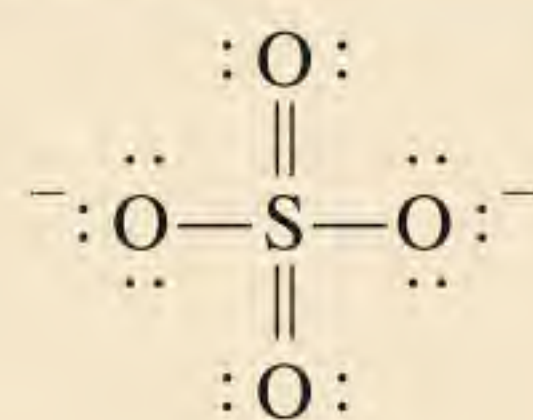
```
       ..
      :O:
  ..   |   ..
 :O—S—O:
  ..   |   ..
      :O:
       ..
```

A seguir, mostramos as cargas formais nos átomos de S e de O:

```
       ..
      :O:⁻
  ..   |   ..
⁻:O—S²⁺—O:⁻
  ..   |   ..
      :O:
       ..⁻
```

(*Continua*)

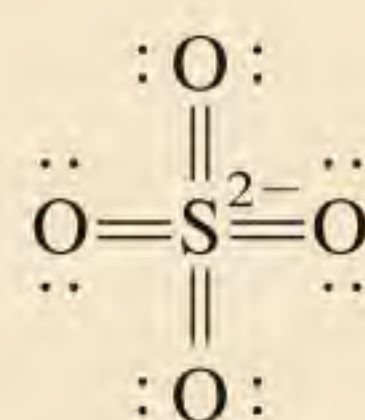
$SO_4^{2-}$

Repare que esta estrutura é apenas uma das seis estruturas equivalentes do $(SO_4^{2-})$.

(*Continuação*)

Repare que podemos eliminar algumas das cargas formais do $(SO_4^{2-})$ ao expandir a regra do octeto do átomo de S da seguinte maneira:

```
          :O:
   ..      ‖      ..
 ⁻:O — S — O:⁻
   ..      ‖      ..
          :O:
```

A questão de qual destas duas estruturas é mais importante, isto é, aquela na qual o átomo de S obedece a regra do octeto mas tem mais cargas formais, ou aquela na qual o átomo de S expande o seu octeto, tem sido objeto de debate entre os químicos. Em muitos casos, apenas cálculos elaborados de mecânica quântica poderão fornecer uma resposta mais elucidativa. Nesta fase da sua aprendizagem, você deve entender que ambas as representações são estruturas de Lewis válidas e você deve ser capaz de desenhar ambos os tipos de estruturas. Uma regra útil: ao tentar minimizar as cargas formais expandindo o octeto do átomo central, adicione apenas as ligações duplas suficientes para igualar a carga formal sobre o átomo central a zero. Assim, a seguinte estrutura daria cargas formais sobre o S (−2) e o O (0), que são inconsistentes com as eletronegatividades destes elementos e, portanto, não devem ser incluídas na representação do íon $(SO_4^{2-})$

Problema semelhante: 9.85.

```
        :O:
  ..     ‖  2−  ..
  O ═ S ═ O
  ..     ‖      ..
        :O:
```

***Exercício*** Desenhe estruturas de Lewis razoáveis do ácido sulfúrico $(H_2SO_4)$.

Uma nota final acerca do octeto expandido: ao escrever estruturas de Lewis de compostos contendo um átomo central além do terceiro período, por vezes verificamos que a regra do octeto é satisfeita por todos os átomos, mas que ainda existem elétrons para distribuir. Nesses casos, os elétrons adicionais devem ser colocados como pares isolados no átomo central. O Exemplo 9.12 mostra esta abordagem.

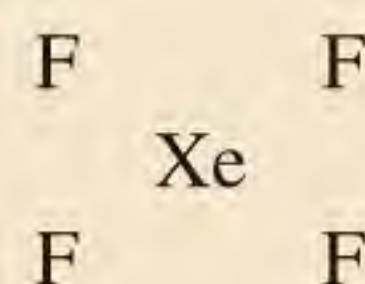
## Exemplo 9.12

Desenhe uma estrutura de Lewis do composto do gás nobre xenônio, o tetrafluoreto de xenônio $(XeF_4)$, no qual todos os átomos de F estão ligados ao átomo central de Xe.

$XeF_4$

***Estratégia*** Note que o Xe é um elemento do quinto período. Seguimos os procedimentos dos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

***Resolução*** *Passo 1:* O esqueleto estrutural do $XeF_4$ é

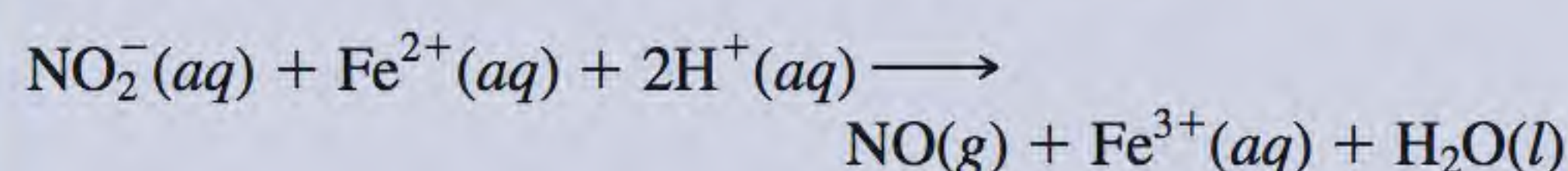
```
F     F
   Xe
F     F
```

*Passo 2:* As configurações eletrônicas das camadas mais externas do Xe e do F são $5s^25p^6$ e $2s^22p^5$ respectivamente, e o número total de elétrons de valência é $8 + (4 \times 7)$, ou 36.

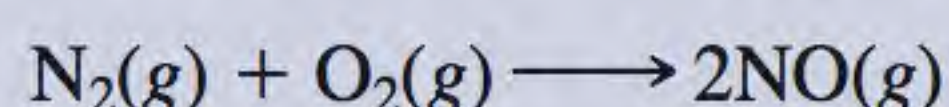
(*Continua*)

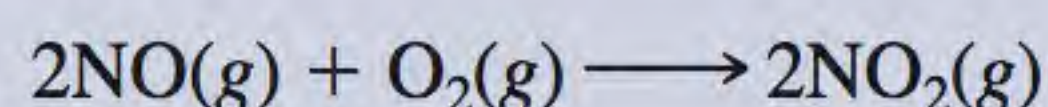
QUÍMICA EM AÇÃO

## Diga apenas NO

O óxido nítrico (NO), o óxido de nitrogênio mais simples, é constituído por moléculas com um número ímpar de elétrons, assim, é um composto paramagnético. NO é um gás incolor (ponto de ebulição: −152°C) que pode ser preparado no laboratório pela reação do nitrito de sódio ($NaNO_2$) com um agente redutor, como o $Fe^{2+}$, em um meio ácido:

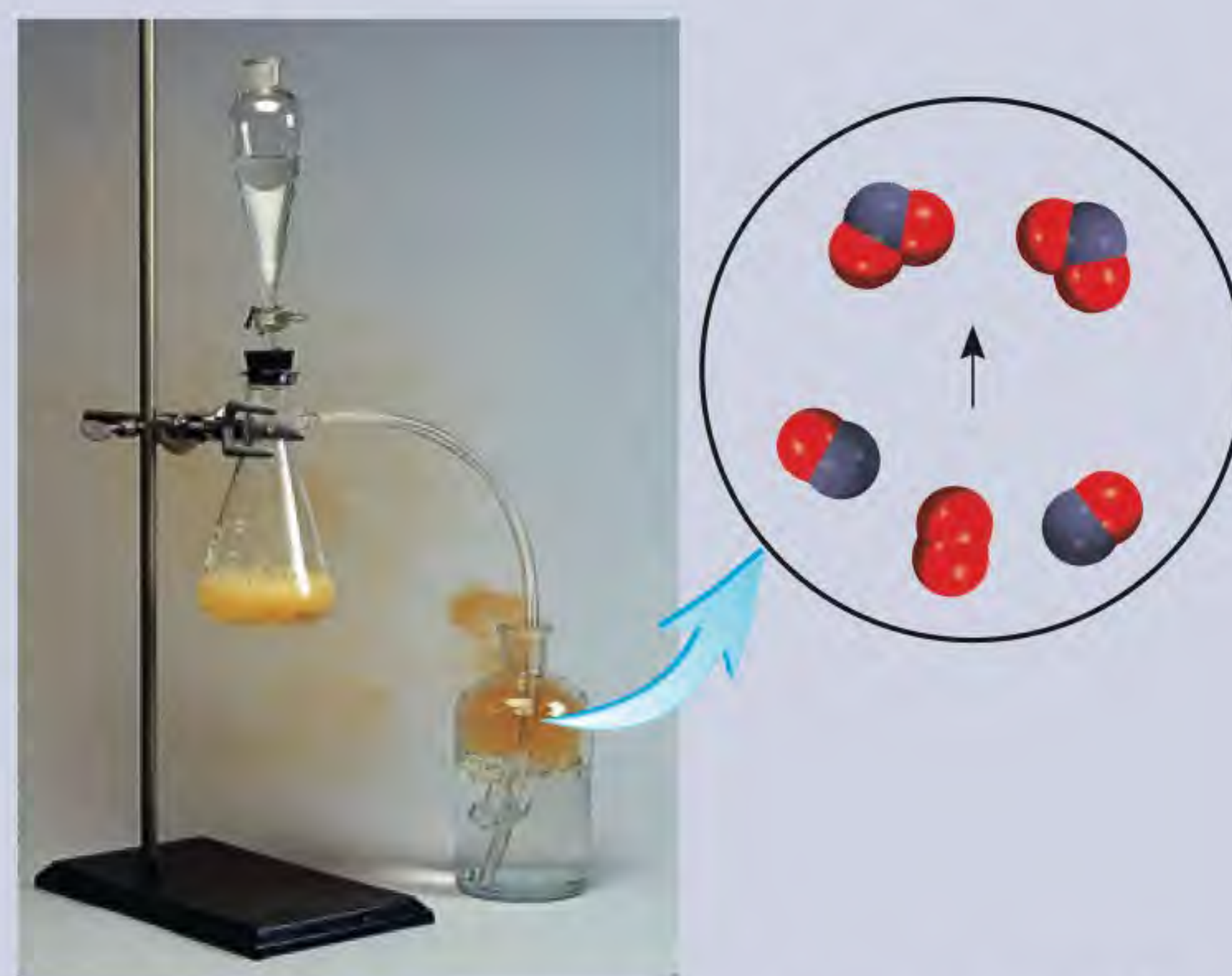
$$NO_2^-(aq) + Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow NO(g) + Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$$

As fontes ambientais de óxido nítrico incluem a queima de combustíveis fósseis contendo compostos de nitrogênio e a reação entre o nitrogênio e o oxigênio dentro dos motores dos automóveis a temperaturas elevadas

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Os relâmpagos também contribuem para a concentração de NO na atmosfera. Quando exposto ao ar, o óxido nítrico forma rapidamente o gás castanho de dióxido de nitrogênio:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

O dióxido de nitrogênio é um dos componentes principais do "smog" fotoquímico.

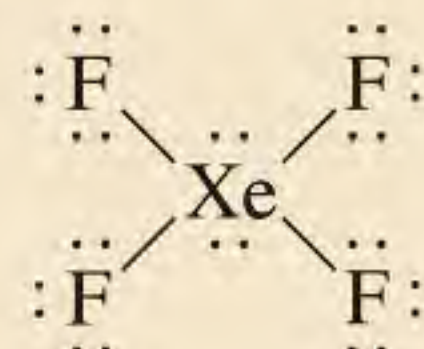
Há cerca de 40 anos, ao estudarem a relaxação muscular, os cientistas descobriram que os nossos corpos produzem óxido nítrico para utilizá-lo como um neurotransmissor. (Um *neurotransmissor* é uma pequena molécula que facilita as comunicações entre as células.) Desde então, o óxido nítrico tem sido detectado em pelo menos uma dezena de tipos de células em várias partes do corpo. As células do cérebro, do fígado, do pâncreas, do trato intestinal e das artérias sanguíneas podem sintetizar óxido nítrico. Essas moléculas também funcionam como uma toxina celular para destruir bactérias nocivas. Mas isso não é tudo: em 1996 foi descoberto que o NO se liga à hemoglobina, a proteína transportadora do oxigênio no sangue, ajudando a regular a pressão sanguínea.

A descoberta do papel biológico do óxido nítrico ajudou a esclarecer o mecanismo de atuação da nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) como um medicamento. Durante muitos anos, ela foi prescrita a doentes do coração para aliviar as dores (*angina pectoris*) causadas por uma breve interrupção da corrente sanguínea para o coração, apesar de não se compreender como a nitroglicerina funcionava. Sabemos hoje que ela produz óxido nítrico, o qual causa relaxação muscular e dilatação das artérias. A este respeito, é interessante notar que Alfred Nobel, o inventor da dinamite (uma mistura de nitroglicerina e de argila que estabiliza o explosivo antes da sua utilização), e que foi o patrono dos prêmios que levam o seu nome, tinha problemas cardíacos. Mas ele recusou a recomendação do seu médico para ingerir uma pequena quantidade de nitroglicerina para aliviar a dor.

O NO pode ser considerado uma molécula mensageira. A molécula de NO é pequena, de modo que pode difundir-se rapidamente de célula para célula. É uma molécula estável, mas em certas condições é altamente reativa, o que explica a sua função protetora. A enzima que provoca a relaxação muscular contém ferro para o qual o óxido nítrico tem uma afinidade elevada. É a ligação do NO ao ferro que ativa a enzima. No entanto, na célula, onde os efetores biológicos são em geral moléculas muito grandes, os efeitos penetrantes de uma das menores moléculas conhecidas são sem precedentes.

O óxido nítrico é um gás incolor produzido pela ação do $Fe^{2+}$ em uma solução ácida de nitrito de sódio. O gás borbulha através de água e reage imediatamente com o oxigênio, quando exposto ao ar, para formar o gás $NO_2$ (de cor castanha).

(*Continuação*)

*Passo 3:* Desenhamos uma ligação covalente simples entre todos os átomos ligantes. A regra do octeto é satisfeita por todos os átomos de F, cada um dos quais tem três pares isolados. A soma dos elétrons dos pares isolados dos quatro átomos de F (4 × 6) e dos quatro pares de ligação (4 × 2) é 32. Por conseguinte, os quatro elétrons restantes são colocados como dois pares isolados no átomo de Xe:

```
 :F̤      F̤:
    \ ̈  /
     Xe
    / ̤ \
 :F̤      F̤:
```

Vemos que o átomo de Xe tem um octeto expandido. Não há cargas formais nos átomos de Xe e de F.

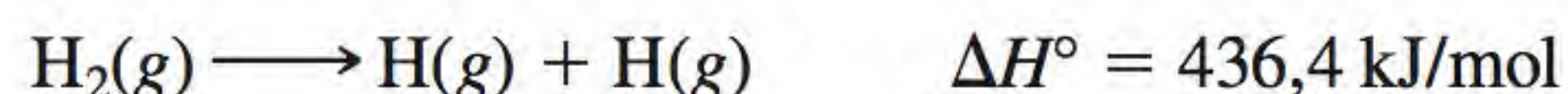
Problema semelhante: 9.63.

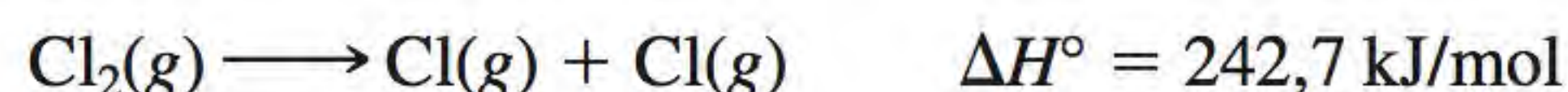
***Exercício*** Escreva a estrutura de Lewis para o tetrafluoreto de enxofre ($SF_4$).

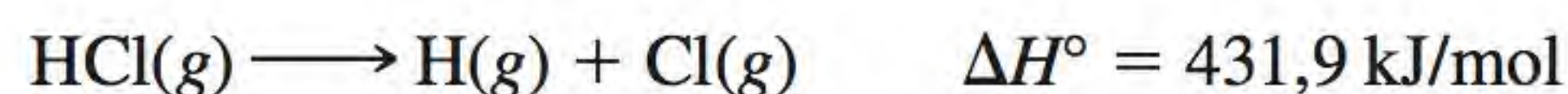
## 9.10 Entalpia de ligação

Lembre-se de que é necessária energia para quebrar uma ligação, de modo que é liberada energia quando se forma uma ligação.

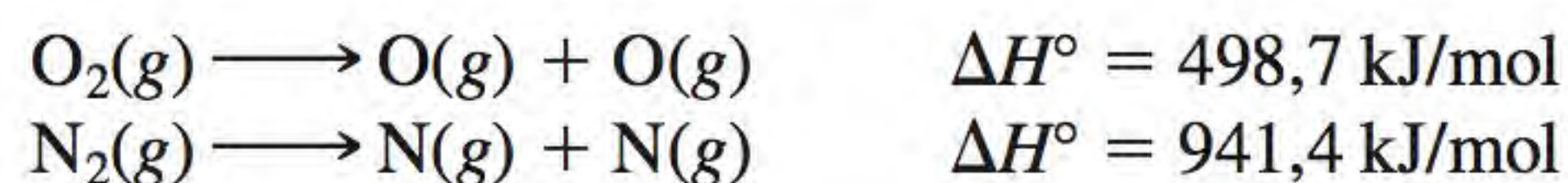
Uma medida da estabilidade de uma molécula é a sua **entalpia de ligação**, que é a *variação de entalpia necessária para quebrar uma dada ligação em 1 mol de moléculas no estado gasoso.* (As entalpias de ligação nos sólidos e líquidos são afetadas pelas moléculas vizinhas.) A entalpia de ligação determinada experimentalmente para a molécula diatômica de hidrogênio, por exemplo, é

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 436{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Esta equação indica que a quebra das ligações covalentes em 1 mol de moléculas de $H_2$ no estado gasoso requer a energia de 436,4 kJ/mol. Para a molécula de cloro, menos estável,

$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g) \qquad \Delta H° = 242{,}7 \text{ kJ/mol}$$

As entalpias de ligação também podem ser medidas diretamente para moléculas contendo elementos diferentes, como HCl,

$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \qquad \Delta H° = 431{,}9 \text{ kJ/mol}$$

bem como para moléculas contendo ligações duplas e triplas:

A estrutura de Lewis de $O_2$ é Ö=Ö e a do $N_2$ é :N≡N:.

$$O_2(g) \longrightarrow O(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 498{,}7 \text{ kJ/mol}$$
$$N_2(g) \longrightarrow N(g) + N(g) \qquad \Delta H° = 941{,}4 \text{ kJ/mol}$$

A medição das forças de ligações covalentes em moléculas poliatômicas é mais complicada. Por exemplo, as medições mostram que a energia necessária para quebrar a primeira ligação O—H em $H_2O$ é diferente da energia necessária para quebrar a segunda ligação O—H:

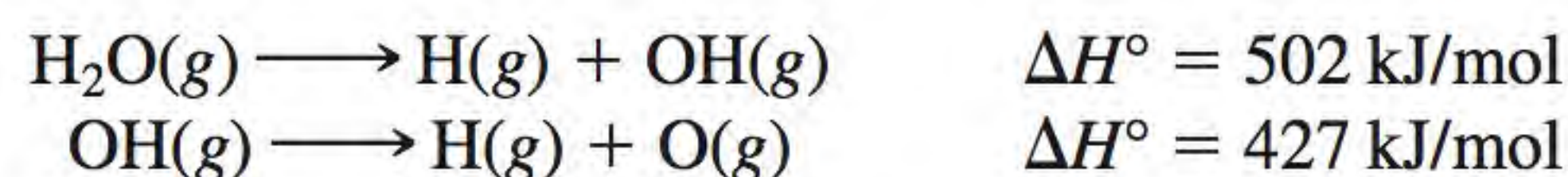
$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H° = 502 \text{ kJ/mol}$$
$$OH(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 427 \text{ kJ/mol}$$

Em cada caso, é quebrada uma ligação O—H, mas o primeiro passo é mais endotérmico do que o segundo. A diferença entre os dois valores de $\Delta H°$ sugere que a segunda ligação O—H sofreu uma alteração como resultado das variações no ambiente químico.

**Tabela 9.4** Algumas entalpias de ligação de moléculas diatômicas* e entalpias médias de ligação em moléculas poliatômicas

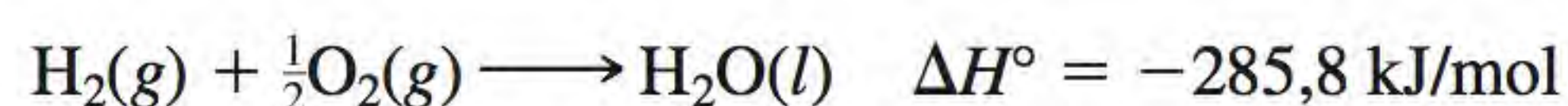
| Ligação | Entalpia de ligação (kJ/mol) | Ligação | Entalpia de ligação (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| H—H | 436,4 | C—I | 240 |
| H—N | 393 | C—P | 263 |
| H—O | 460 | C—S | 255 |
| H—S | 368 | C═S | 477 |
| H—P | 326 | N—N | 193 |
| H—F | 568,2 | N═N | 418 |
| H—Cl | 431,9 | N≡N | 941,4 |
| H—Br | 366,1 | N—O | 176 |
| H—I | 298,3 | N═O | 607 |
| C—H | 414 | O—O | 142 |
| C—C | 347 | O═O | 498,7 |
| C═C | 620 | O—P | 502 |
| C≡C | 812 | O═S | 469 |
| C—N | 276 | P—P | 197 |
| C═N | 615 | P═P | 489 |
| C≡N | 891 | S—S | 268 |
| C—O | 351 | S═S | 352 |
| C═O** | 745 | F—F | 156,9 |
| C≡O | 1076,5 | Cl—Cl | 242,7 |
| C—F | 450 | Br—Br | 192,5 |
| C—Cl | 338 | I—I | 151,0 |
| C—Br | 276 | | |

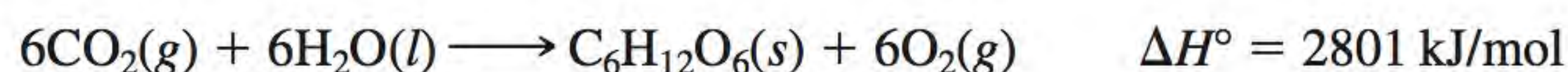
* As entalpias de ligação das moléculas diatômicas (em negrito) têm mais algarismos significativos do que as entalpias de ligação das moléculas poliatômicas porque as entalpias de ligação para moléculas diatômicas são diretamente mensuráveis e não o resultado de uma média sobre muitos compostos.
** A entalpia de ligação C═O em $CO_2$ é 799 kJ/mol.

Podemos compreender agora por que a entalpia da ligação O—H em duas moléculas diferentes, como o metanol ($CH_3OH$) e a água ($H_2O$), não são iguais: os seus ambientes químicos são diferentes. Assim, para moléculas poliatômicas, falamos da entalpia *média* de ligação de uma dada ligação. Por exemplo, podemos medir a entalpia da ligação O—H em 10 moléculas poliatômicas diferentes e obter a entalpia média de ligação de O—H dividindo a soma das entalpias de ligação por 10. A Tabela 9.4 lista entalpias médias de ligação de várias moléculas diatômicas e poliatômicas. Como foi afirmado anteriormente, as ligações triplas são mais fortes do que as ligações duplas, as quais, por sua vez, são mais fortes do que as ligações simples.

## Utilização de entalpias de ligação em Termoquímica

Uma comparação das alterações termoquímicas verificadas em diversas reações (Capítulo 6) revela uma variação notavelmente vasta das entalpias. Por exemplo, a combustão de hidrogênio gasoso com oxigênio gasoso é razoavelmente exotérmica:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Por outro lado, a formação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) a partir de água e dióxido de carbono, realizada de modo eficiente pela fotossíntese, é altamente endotérmica:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \qquad \Delta H° = 2801 \text{ kJ/mol}$$

Podemos explicar estas variações se considerarmos a estabilidade das moléculas individuais dos reagentes e produtos. Afinal, a maioria das reações químicas envolve a quebra e a formação de ligações. Assim, o conhecimento das entalpias de ligação e, portanto, da estabilidade das moléculas, indica a natureza termoquímica das reações que as moléculas sofrem.

Em muitos casos, é possível prever aproximadamente a entalpia de reação utilizando as energias médias de ligação. Como sempre é requerida energia para quebrar ligações químicas e como sempre é liberada energia na formação de ligações químicas, podemos estimar a entalpia de uma reação pela contagem do número total de ligações quebradas e formadas na reação e pelo registro de todas as variações de energia correspondentes. A entalpia de reação em *fase gasosa* é dada por

$$\begin{aligned} \Delta H° &= \Sigma \text{EL(reagentes)} - \Sigma \text{EL(produtos)} \\ &= \text{energia total fornecida} - \text{energia total liberada} \end{aligned} \qquad (9.3)$$

onde EL representa a entalpia média de ligação e $\Sigma$ é o símbolo de somatório. A Equação (9.3), tal com está escrita, considera a convenção de sinal para $\Delta H°$. Assim, se a energia total fornecida for maior do que a energia total liberada, $\Delta H°$ é positivo e a reação é endotérmica. Por outro lado, se mais energia for liberada do que absorvida, $\Delta H°$ é negativo e a reação é exotérmica (Figura 9.8). Se as moléculas dos reagentes e produtos forem todas diatômicas, então a Equação (9.3) produzirá resultados precisos, pois as entalpias de ligação de moléculas diatômicas são conhecidas com rigor. Se algumas ou todas as moléculas dos reagentes e produtos forem poliatômicas, a Equação (9.3) fornecerá apenas resultados aproximados, porque se utilizam entalpias médias de ligação.

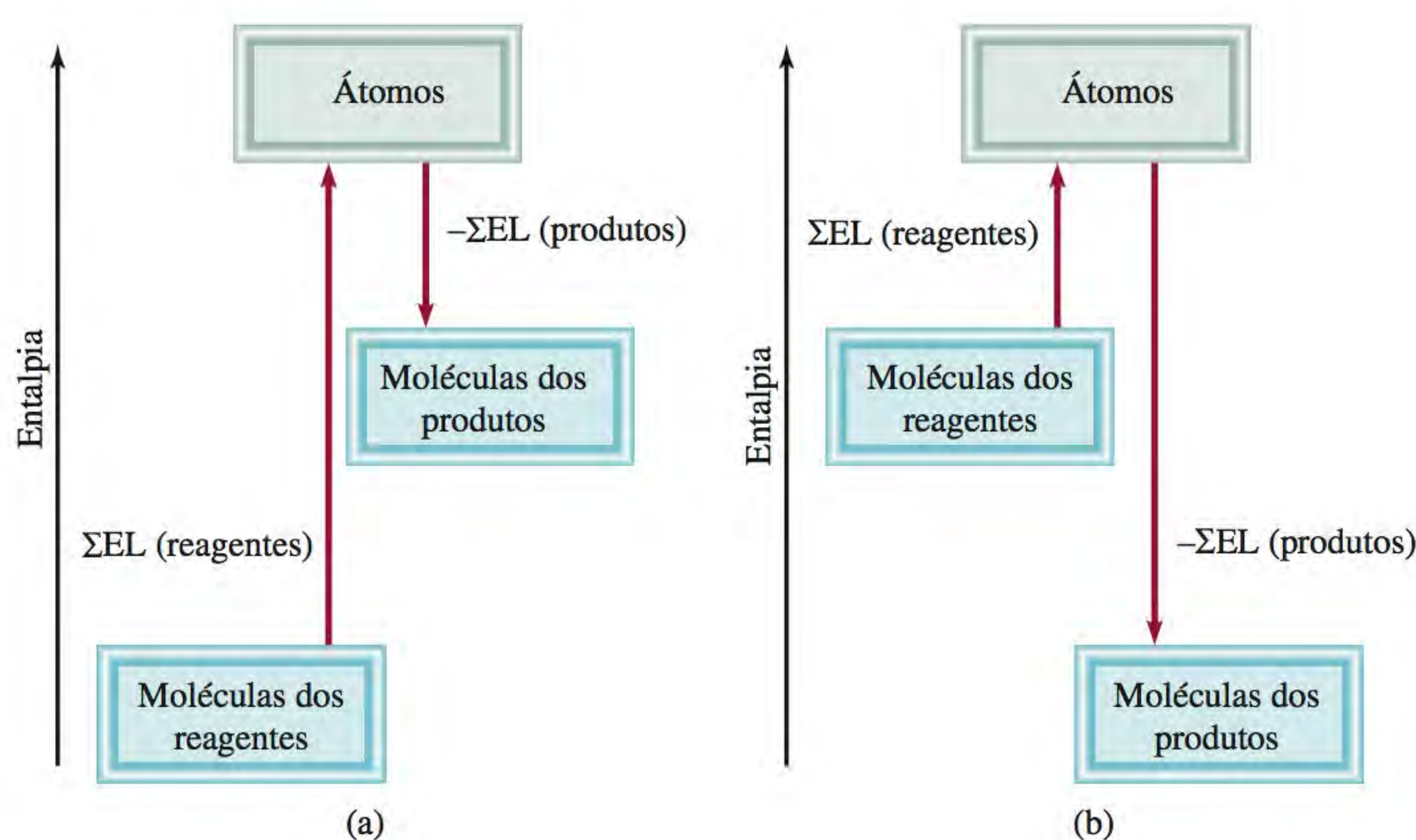
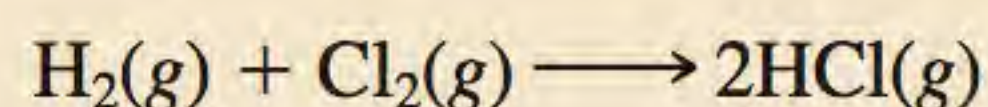



**Figura 9.8** Variações das entalpias de ligação (a) em uma reação endotérmica e (b) em uma reação exotérmica.

Para moléculas diatômicas, a Equação (9.3) é equivalente à Equação (6.18), de modo que os resultados obtidos nessas duas equações devem corresponder, como ilustra o Exemplo 9.13.

## Exemplo 9.13

Utilize a Equação (9.3) para calcular a entalpia de reação para o processo

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Compare os seus resultados com os obtidos a partir da Equação (6.18).

***Estratégia*** Lembre que a quebra de ligações é um processo que absorve energia (endotérmico) e a formação de ligações é um processo que libera energia (exotérmico). Portanto, a variação total de energia é a diferença entre estes dois processos opostos, conforme descrito pela Equação (9.3).

***Resolução*** Começamos contando o número de ligações quebradas e formadas e as variações de energia correspondentes. A melhor forma de fazer isso é criando um quadro:

| *Tipo de ligações quebradas* | *Número de ligações quebradas* | *Energia de ligação (kJ/mol)* | *Variação de energia (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|
| H—H ($H_2$) | 1 | 436,4 | 436,4 |
| Cl—Cl ($Cl_2$) | 1 | 242,7 | 242,7 |

| *Tipo de ligações formadas* | *Número de ligações formadas* | *Energia de ligação (kJ/mol)* | *Variação de energia (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|
| H—Cl (HCl) | 2 | 431,9 | 863,8 |

Em seguida, obtemos a energia total fornecida e a energia total liberada:

$$\text{energia total fornecida} = 436{,}4 \text{ kJ/mol} + 242{,}7 \text{ kJ/mol} = 679{,}1 \text{ kJ/mol}$$
$$\text{energia total liberada} = 863{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando a Equação (9.3), escrevemos

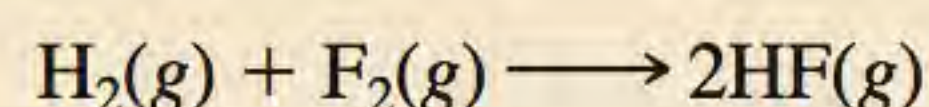
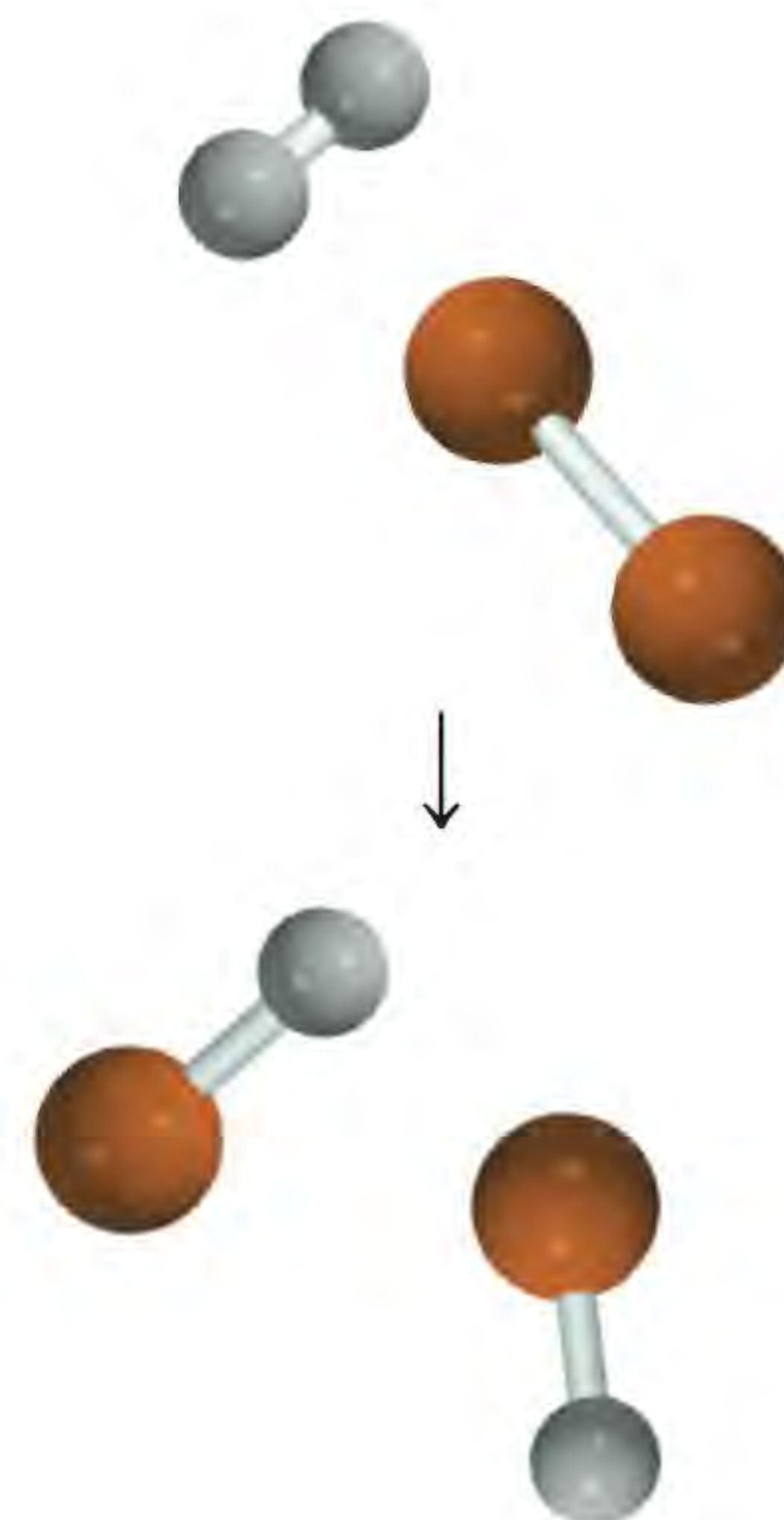
$$\Delta H° = 679{,}1 \text{ kJ/mol} - 863{,}8 \text{ kJ/mol} = -184{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Alternativamente, podemos utilizar a Equação (6.18) e os dados no Apêndice 3 para calcular a entalpia de reação:

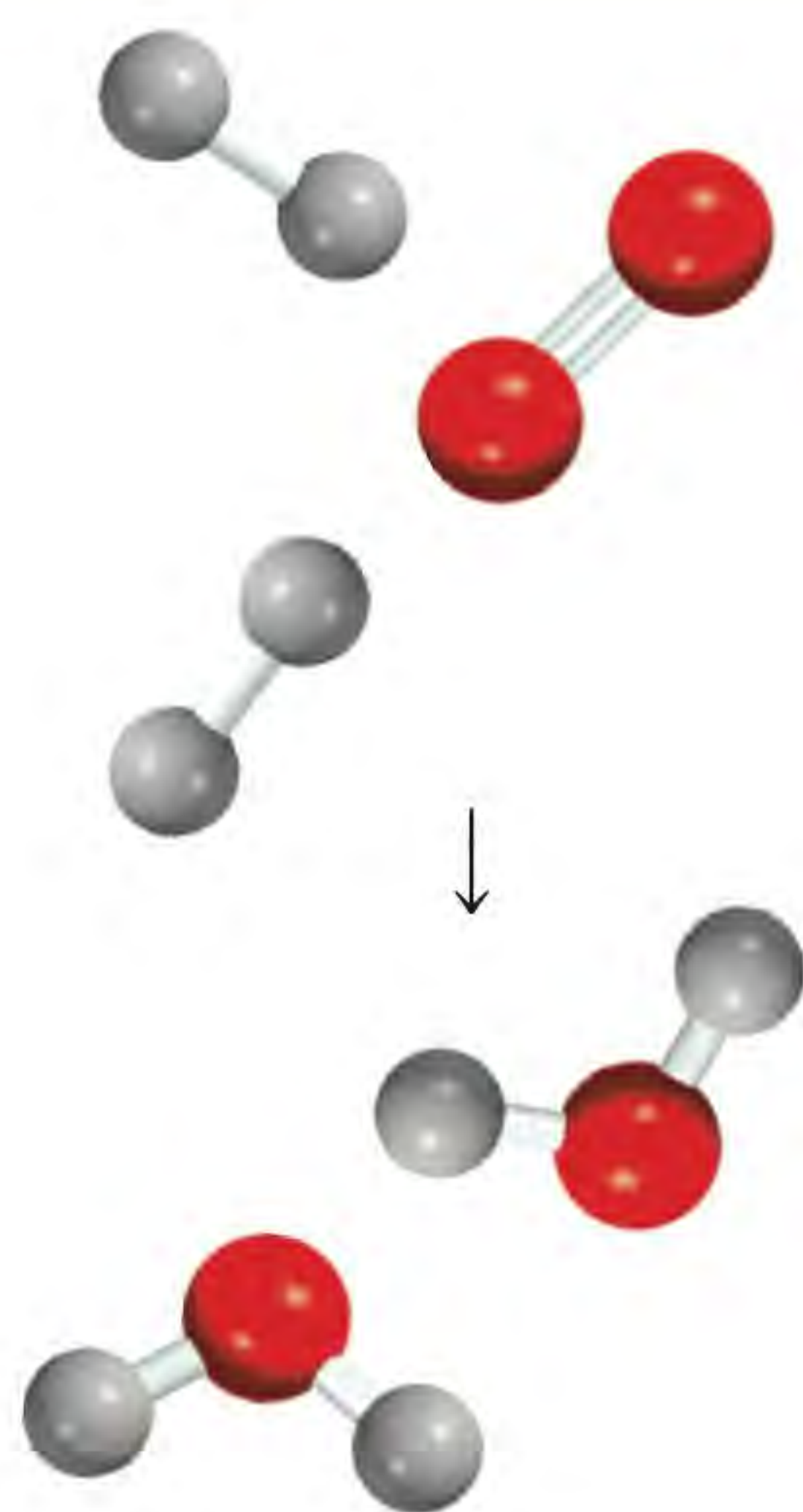
$$\begin{aligned}\Delta H° &= 2\Delta H_f°(\text{HCl}) - [\Delta H_f°(\text{H}_2) + \Delta H_f°(\text{Cl}_2)]\\ &= (2)(-92{,}3 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0\\ &= -184{,}6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

***Verificação*** Esperamos que os resultados das Equações (9.3) e (6.18) sejam iguais porque os reagentes e produtos são os mesmos. A pequena discrepância entre eles deve-se a diferentes formas de arredondamento.

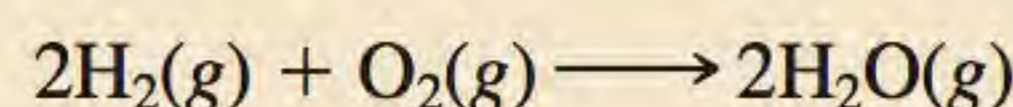
***Exercício*** Calcule a entalpia de reação

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$$

utilizando (a) a Equação (9.3) e (b) a Equação (6.18).

Consulte a Tabela 9.4 para obter as entalpias de ligação para estas moléculas diatômicas.

Problema semelhante: 9.104.

O Exemplo 9.14 utiliza a Equação (9.3) para estimar a entalpia de uma reação que envolve uma molécula poliatômica.

## Exemplo 9.14

Calcule a variação de entalpia para a combustão do hidrogênio gasoso:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

***Estratégia*** Seguimos basicamente o mesmo procedimento do Exemplo 9.13. Note, contudo, que $H_2O$ é uma molécula poliatômica, assim, necessitamos do valor da entalpia média da ligação O—H.

***Resolução*** Construímos o seguinte quadro:

| *Tipo de ligações quebradas* | *Número de ligações quebradas* | *Energia de ligação (kJ/mol)* | *Variação de energia (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|
| H—H ($H_2$) | 2 | 436,4 | 872,8 |
| O=O ($O_2$) | 1 | 498,7 | 498,7 |

| *Tipo de ligações formadas* | *Número de ligações formadas* | *Energia de ligação (kJ/mol)* | *Variação de energia (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|
| O—H ($H_2O$) | 4 | 460 | 1840 |

Em seguida, obtemos a energia total fornecida e a energia total liberada:

$$\text{energia total fornecida} = 872{,}8 \text{ kJ/mol} + 498{,}7 \text{ kJ/mol} = 1371{,}5 \text{ kJ/mol}$$
$$\text{energia total liberada} = 1840 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando a Equação (9.3), escrevemos

$$\Delta H° = 1371{,}5 \text{ kJ/mol} - 1840 \text{ kJ/mol} = -469 \text{ kJ/mol}$$

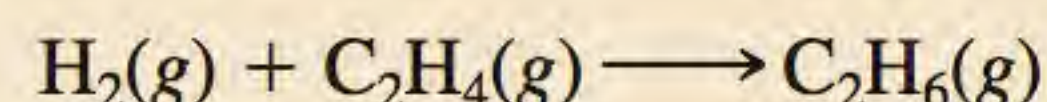
Este resultado é apenas uma estimativa porque a entalpia da ligação O—H é uma quantidade média. Alternativamente, podemos utilizar a Equação (6.18) e os resultados no Apêndice 3 para calcular a entalpia de reação:

$$\begin{aligned}\Delta H° &= 2\Delta H_f°(H_2O) - [2\Delta H_f°(H_2) + \Delta H_f°(O_2)] \\ &= 2(-241{,}8 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483{,}6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

***Verificação*** Note que o valor estimado com base nas entalpias médias de ligação é bastante próximo do valor calculado utilizando os dados para $\Delta H_f°$. Em geral, a Equação (9.3) funciona melhor para reações que são ou bastante endotérmicas ou bastante exotérmicas, isto é, reações para as quais $\Delta H° > 100$ kJ/mol ou $\Delta H° <$ $-100$ kJ/mol.

Problema semelhante: 9.72.

***Exercício*** Para a reação:

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

(a) Faça a estimativa da entalpia de reação utilizando os valores das entalpias de ligação na Tabela 9.4.
(b) Calcule a entalpia de reação utilizando as entalpias padrão de formação. ($\Delta H_f°$ para $H_2$, $C_2H_4$ e $C_2H_6$ são, respectivamente, 0 kJ/mol, 52,3 kJ/mol e $-84{,}7$ kJ/mol.)

### Revisão de conceitos

Por que o cálculo de $\Delta H°_{\text{sol de reação}}$ utilizando as entalpias de ligação é por vezes diferente do cálculo utilizando os valores de $\Delta H_f°$?

## Equações-chave

$\Delta H° = \Sigma EL(\text{reagentes}) - \Sigma EL(\text{produtos})$ (9.3) Para calcular a variação de entalpia de uma reação a partir das entalpias de ligação.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Um símbolo de Lewis mostra o número de elétrons de valência de um átomo de um dado elemento. Os símbolos de Lewis são úteis sobretudo para os elementos representativos.
2. Os elementos com maior probabilidade de formar compostos iônicos têm energias de ionização baixas (como os metais alcalinos e alcalino-terrosos, os quais formam cátions) ou afinidades eletrônicas elevadas (como os halogênios e o oxigênio, os quais formam ânions).
3. Uma ligação iônica é o produto das forças eletrostáticas de atração entre íons positivos e negativos. Um composto iônico consiste em uma extensa rede de íons na qual existe um balanço entre cargas positivas e negativas. A estrutura de um composto iônico sólido maximiza as forças atrativas entre os íons.
4. A energia de rede é uma medida da estabilidade de um sólido iônico, e pode ser calculada por meio do ciclo de Born-Haber, o qual se baseia na lei de Hess.
5. Em uma ligação covalente, dois elétrons (um par) são compartilhados por dois átomos. Nas ligações covalentes múltiplas, dois ou três pares de elétrons são compartilhados por dois átomos. Alguns átomos ligados por ligações covalentes também têm pares isolados, isto é, pares de elétrons que não estão envolvidos nas ligações. O arranjo dos elétrons ligantes e dos pares isolados em uma molécula é representado por uma estrutura de Lewis.
6. A eletronegatividade é a medida da capacidade de um átomo de atrair elétrons em uma ligação química.
7. A regra do octeto prevê que os átomos formam ligações covalentes suficientes para cada um se cercar de oito elétrons. Quando um átomo em um par covalentemente ligado cede dois elétrons para a ligação, a estrutura de Lewis pode incluir a carga formal em cada átomo como um meio de acompanhar os elétrons de valência. Existem exceções à regra do octeto, particularmente para compostos covalentes de berílio, elementos do Grupo 3, moléculas com um número ímpar de elétrons e elementos a partir do terceiro período da Tabela Periódica.
8. Para algumas moléculas ou íons poliatômicos, duas ou mais estruturas de Lewis baseadas no mesmo esqueleto estrutural satisfazem a regra do octeto e parecem quimicamente razoáveis. O conjunto dessas estruturas de ressonância representa a molécula ou o íon poliatômico de forma mais precisa do que uma única estrutura de Lewis.
9. A força de uma ligação covalente é medida pela sua energia de entalpia. As entalpias de ligação podem ser utilizadas para estimar a entalpia de reações.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Símbolos de Lewis

#### *Questões de revisão*

**9.1** Em que consiste um símbolo de Lewis? A que elementos o símbolo principalmente se aplica?

**9.2** Utilize o segundo membro de cada grupo, desde o Grupo 1 ao Grupo 17, para mostrar que o número de elétrons de valência de um átomo do elemento é igual ao número do seu grupo.

**9.3** Sem recorrer à Figura 9.1, escreva os símbolos de Lewis para os átomos dos seguintes elementos: (a) Be, (b) K, (c) Ca, (d) Ga, (e) O, (f) Br, (g) N, (h) I, (i) As, (j) F.

**9.4** Escreva os símbolos de Lewis para os seguintes íons: (a) $Li^+$, (b) $Cl^-$, (c) $S^{2-}$, (d) $Sr^{2+}$, (e) $N^{3-}$.

**9.5** Escreva os símbolos de Lewis para os seguintes átomos e íons: (a) I, (b) $I^-$, (c) S, (d) $S^{2-}$, (e) P, (f) $P^{3-}$, (g) Na, (h) $Na^+$, (i) Mg, (j) $Mg^{2+}$, (k) Al, (l) $Al^{3+}$, (m) Pb, (n) $Pb^{2+}$.

## Ligação iônica

### *Questões de revisão*

**9.6** Explique o que é uma ligação iônica.

**9.7** Explique como a energia de ionização e a afinidade eletrônica determinam se os átomos dos elementos se combinam para formar compostos iônicos.

**9.8** Mencione cinco metais e cinco não metais que, provavelmente, formarão compostos iônicos. Escreva as fórmulas dos compostos que possam resultar da combinação desses metais e não metais. Nomeie esses compostos.

**9.9** Dê um exemplo de um composto iônico que contenha apenas elementos não metálicos.

**9.10** Dê um exemplo de um composto iônico que contenha um cátion e um ânion poliatômicos.

**9.11** Explique por que é raro encontrar íons com cargas superiores a 3 em compostos iônicos.

**9.12** O termo "massa molar" foi introduzido no Capítulo 3. Qual é a vantagem de utilizar este termo quando discutimos compostos iônicos?

**9.13** Em quais dos seguintes estados o NaCl seria eletricamente condutor? (a) sólido, (b) fundido, (c) dissolvido em água. Explique as suas respostas.

**9.14** O berílio forma um composto com o cloro que tem a fórmula empírica $BeCl_2$. De que modo você determinaria se ele é ou não um composto iônico? (O composto não é solúvel em água.)

### *Problemas*

**9.15** Uma ligação iônica forma-se entre um cátion $A^+$ e um ânion $B^-$. De que modo a energia da ligação seria afetada [ver Equação (9.2)] pelas seguintes alterações? (a) duplicação do raio de $A^+$, (b) triplicação da carga em $A^+$, (c) duplicação das cargas em $A^+$ e $B^-$, (d) diminuição dos raios de $A^+$ e $B^-$ para metade dos seus valores originais.

**9.16** Proponha fórmulas empíricas e nomes para os compostos formados a partir dos seguintes pares de íons: (a) $Rb^+$ e $I^-$, (b) $Cs^+$ e $SO_4^{2-}$ (c) $Sr^{2+}$ e $N^{3-}$, (d) $Al^{3+}$ e $S^{2-}$.

**9.17** Utilize símbolos de Lewis para mostrar a transferência eletrônica entre os seguintes pares de átomos para formar cátions e ânions: (a) Na e F, (b) K e S, (c) Ba e O, (d) Al e N.

**9.18** Escreva as estruturas de Lewis para os reagentes e produtos nas seguintes reações (em primeiro lugar faça o balanceamento das equações.)

(a) $Sr + Se \longrightarrow SrSe$

(b) $Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$

(c) $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$

(d) $Al + S \longrightarrow Al_2S_3$

**9.19** Para cada um dos seguintes pares de elementos, diga se é mais provável eles formarem um composto binário iônico ou covalente. Escreva a fórmula empírica e o nome do composto: (a) I e Cl, (b) Mg e F.

**9.20** Para cada um dos seguintes pares de elementos, diga se é mais provável eles formarem um composto binário iônico ou covalente. Escreva a fórmula empírica e o nome do composto: (a) B e F, (b) K e Br.

## Energia de rede de compostos iônicos

### *Questões de revisão*

**9.21** O que é energia de rede e que papel ela desempenha na estabilidade dos compostos iônicos?

**9.22** Explique de que modo a energia de rede de um composto iônico, como o KCl, pode ser determinada utilizando o ciclo de Born-Haber. Em que lei este procedimento se baseia?

**9.23** Nos seguintes pares de compostos iônicos, especifique qual tem a energia de rede mais elevada: (a) KCl ou MgO, (b) LiF ou LiBr, (c) $Mg_3N_2$ ou NaCl. Explique a sua escolha.

**9.24** Compare a estabilidade (no estado sólido) dos seguintes pares de compostos: (a) LiF e $LiF_2$ (contendo o íon $Li^{2+}$), (b) $Cs_2O$ e CsO (contendo o íon $O^-$), $CaBr_2$ e $CaBr_3$ (contendo o íon $Ca^{3+}$).

### *Problemas*

**9.25** Utilize o ciclo de Born-Haber (ver Seção 9.3) para o LiF, para calcular a energia de rede do NaCl. [Entalpia de sublimação Na = 108 kJ/mol e $\Delta H_f^\circ(NaCl) = -411$ kJ/mol. A energia necessária para dissociar $\frac{1}{2}$ mol de $Cl_2$ em átomos Cl = 121,4 kJ/mol.]

**9.26** Calcule a energia de rede do cloreto de cálcio sabendo que a entalpia de sublimação do Ca é 121 kJ/mol e $\Delta H_f^\circ(CaCl_2) = -795$ kJ/mol. (ver Tabelas 8.2 e 8.3 para outros dados.)

## Ligação covalente

### *Questões de revisão*

**9.27** Qual é a contribuição de Lewis para a nossa compreensão da ligação covalente?

**9.28** Utilize um exemplo para ilustrar cada um dos seguintes termos: pares isolados, estrutura de Lewis, regra do octeto, comprimento de ligação.

**9.29** Qual é a diferença entre um símbolo de Lewis e uma estrutura de Lewis?

**9.30** Quantos pares isolados de elétrons há nos átomos sublinhados destes compostos: H<u>Br</u>, $H_2$<u>S</u>, <u>C</u>$H_4$?

**9.31** Compare as ligações moleculares simples, duplas e triplas e dê exemplos de cada uma. Para os mesmos átomos ligados, de que modo o comprimento de ligação varia desde uma ligação simples a uma ligação tripla?

**9.32** Compare as propriedades dos compostos iônicos e compostos covalentes.

## Eletronegatividade e tipo de ligação

### *Questões de revisão*

**9.33** Defina eletronegatividade e explique a diferença entre eletronegatividade e afinidade eletrônica. Descreva como varia, em geral, a eletronegatividade dos elementos de acordo com a posição na Tabela Periódica.

**9.34** O que é uma ligação covalente polar? Cite dois compostos que contenham uma ou mais ligações covalentes polares.

### *Problemas*

**9.35** Coloque as seguintes ligações em ordem crescente de caráter iônico: a ligação lítio-flúor em LiF, a ligação potássio-oxigênio em $K_2O$, a ligação nitrogênio-nitrogênio em $N_2$, a ligação enxofre-oxigênio em $SO_2$, a ligação cloro-flúor em $ClF_3$.

**9.36** Coloque as seguintes ligações em ordem crescente de caráter iônico: carbono-hidrogênio, flúor-hidrogênio, bromo-hidrogênio, sódio-cloro, potássio-flúor, lítio-cloro.

**9.37** Quatro átomos são arbitrariamente designados por D, E, F e G. As suas eletronegatividades são as seguintes: D = 3,8, E = 3,3, F = 2,8 e G = 1,3. Se os átomos destes elementos formarem as moléculas DE, DG, EG e DF, de que modo você colocaria estas moléculas em ordem crescente de caráter de ligação covalente?

**9.38** Coloque as ligações a seguir em ordem crescente de caráter iônico: césio-flúor, cloro-cloro, bromo-cloro, silício-carbono.

**9.39** Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalentes e explique as suas respostas: (a) a ligação CC no $H_3CCH_3$, (b) a ligação KI no KI, (c) a ligação NB no $H_3NBCl_3$, (d) a ligação CF no $CF_4$.

**9.40** Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalentes e explique as suas respostas: (a) a ligação SiSi no $Cl_3SiSiCl_3$, (b) a ligação SiCl no $Cl_3SiSiCl_3$, (c) a ligação CaF no $CaF_2$, (d) a ligação NH no $NH_3$.

## Estrutura de Lewis e regra do octeto

### *Questões de revisão*

**9.41** Faça um resumo dos aspectos essenciais da regra do octeto de Lewis. A regra do octeto aplica-se principalmente aos elementos do segundo período. Explique.

**9.42** Explique o conceito de carga formal. As cargas formais representam uma separação real de cargas?

### *Problemas*

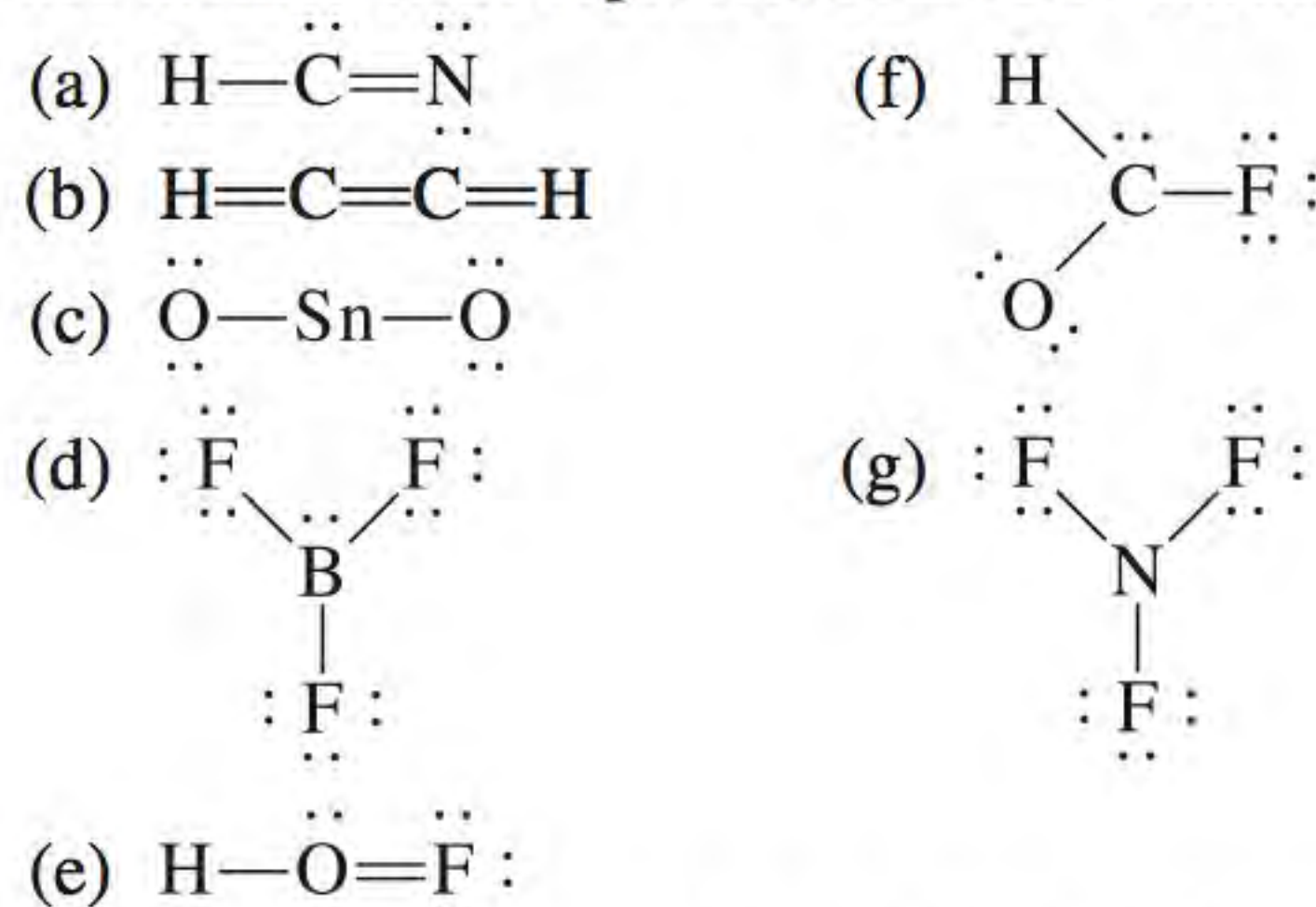
**9.43** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas e íons: (a) $NCl_3$, (b) OCS, (c) $H_2O_2$, (d) $CH_3COO^-$, (e) $CN^-$, (f) $CH_3CH_2NH_3^+$.

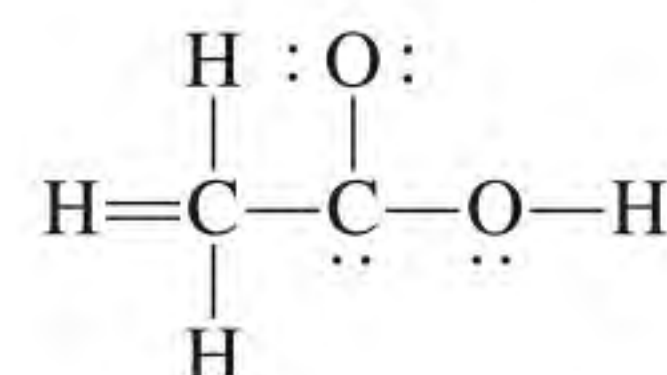
**9.44** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas e íons: (a) $OF_2$, (b) $N_2F_2$, (c) $Si_2H_6$, (d) $OH^-$, (e) $CH_2ClCOO^-$, (f) $CH_3NH_3^+$.

**9.45** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas: (a) ICl, (b) $PH_3$, (c) $P_4$ (cada P está ligado a outros três átomos de P), (d) $H_2S$, (e)$N_2H_4$, (f) $HClO_3$, (g) $COBr_2$ (C está ligado aos átomos de O e de Br).

**9.46** Escreva estruturas de Lewis para os seguintes íons: (a) $O_2^{2-}$ (b) $C_2^{2-}$ (c) $NO^+$, (d) $NH_4^+$. Mostre as cargas formais.

**9.47** As seguintes estruturas de Lewis para (a) HCN, (b) $C_2H_2$, (c) $SnO_2$, (d) $BF_3$, (e) HOF, (f) HCOF e (g) $NF_3$ estão incorretas. Explique o que está errado em cada uma e escreva a estrutura correta. (As posições relativas dos átomos estão representadas corretamente.)

(a) H—C̈=N̈
(b) H=C=C=H
(c) Ö—Sn—Ö
(d) :F̤ F̤: ligados a B̤, com :F̤: ligado a B
(e) H—Ö=F̤:
(f) H—C—F̤: com C ligado a :Ö.
(g) :F̤ F̤: ligados a N, com :F̤: ligado a N

**9.48** O esqueleto estrutural do ácido acético mostrado a seguir é correto, mas algumas das ligações estão erradas. (a) Identifique as ligações incorretas e explique os seus erros. (b) Escreva a estrutura de Lewis correta para o ácido acético.

```
    H  :O:
    |   |
H═C—C—O—H
    |  ..  ..
    H
```

## Conceito de ressonância

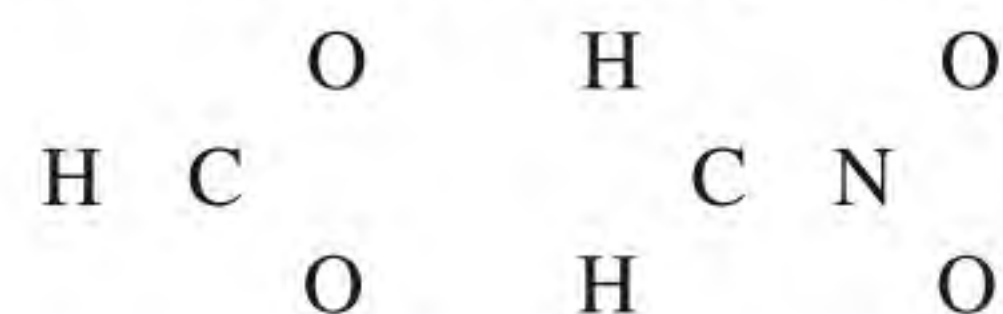
### *Questões de revisão*

**9.49** Defina comprimento de ligação, ressonância e estrutura de ressonância. Quais são as regras para escrever estruturas de ressonância?

**9.50** É possível "isolar" uma estrutura de ressonância de um composto para estudá-la? Explique.

### *Problemas*

**9.51** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes espécies, incluindo todas as formas de ressonância, e mostre as cargas formais: (a) $HCO_2^-$, (b) $CH_2NO_2^-$. As posições relativas dos átomos são as seguintes:

```
     O        H      O
H  C             C  N
     O        H      O
```

**9.52** Desenhe três estruturas de ressonância para o íon clorato, $ClO_3^-$. Mostre as cargas formais.

**9.53** Escreva três estruturas de ressonância para o ácido hidrazoico, $HN_3$. O arranjo atômico é HNNN. Mostre as cargas formais.

**9.54** Desenhe três estruturas de ressonância para o diazometano, $CH_2N_2$. Mostre as cargas formais. O esqueleto estrutural da molécula é

```
H
   C  N  N
H
```

**9.55** Desenhe três estruturas de ressonância para a molécula $N_2O_3$ (o arranjo atômico é $ONNO_2$). Mostre as cargas formais.

**9.56** Desenhe três estruturas de ressonância plausíveis para o íon $OCN^-$. Indique as cargas formais.

## Exceções à regra do octeto

### *Questões de revisão*

**9.57** Por que a regra do octeto não se verifica para muitos compostos contendo elementos a partir do terceiro período da Tabela Periódica?

**9.58** Dê três exemplos de compostos que não satisfazem a regra do octeto. Escreva uma estrutura de Lewis para cada composto.

**9.59** Em princípio, o átomo de flúor poderia formar um composto com sete ligações covalentes em torno do átomo porque tem sete elétrons de valência ($2s^22p^5$). Tal composto poderia ser $FH_7$ ou $FCl_7$. Estes compostos nunca foram preparados. Por quê?

**9.60** O que é uma ligação covalente coordenada? Ela é diferente de uma ligação covalente normal?

### *Problemas*

**9.61** A molécula $AlI_3$ tem um octeto incompleto em torno de Al. Desenhe três estruturas de ressonância da molécula nas quais a regra do octeto seja satisfeita para os átomos Al e I. Mostre as cargas formais.

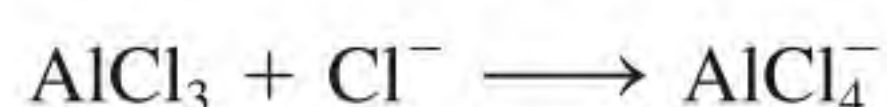
**9.62** Na fase de vapor, o cloreto de berílio consiste em moléculas discretas de $BeCl_2$. A regra do octeto é satisfeita para o Be neste composto? Se não, você consegue formar um octeto em torno de Be desenhando outra estrutura de ressonância? De que modo essa estrutura é plausível?

**9.63** Dos gases nobres, apenas o Kr, Xe e Rn são conhecidos por formar alguns, mas poucos, compostos com o O e/ou F. Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas: (a) $XeF_2$, (b) $XeF_4$, (c) $XeF_6$, (d) $XeOF_4$, (e) $XeO_2F_2$. Em cada caso, o Xe é o átomo central.

**9.64** Escreva uma estrutura de Lewis para $SbCl_5$. Esta molécula obedece a regra do octeto?

**9.65** Escreva estruturas de Lewis para $SeF_4$ e $SeF_6$. A regra do octeto é satisfeita para o Se?

**9.66** Escreva estruturas de Lewis para a reação

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

Que tipo de ligação existe entre o Al e o Cl no produto da reação?

## Entalpia de ligação

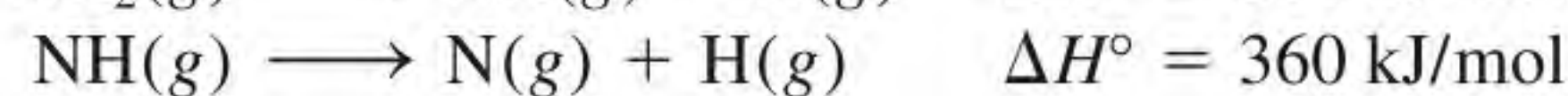
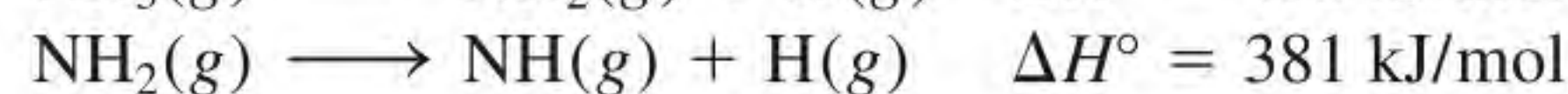
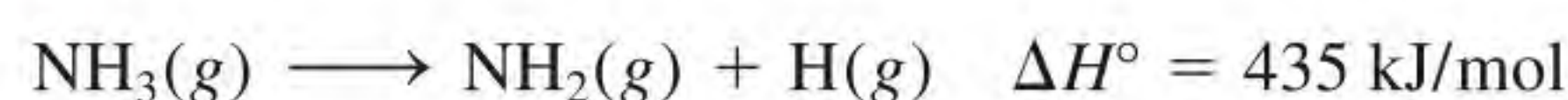
### *Questões de revisão*

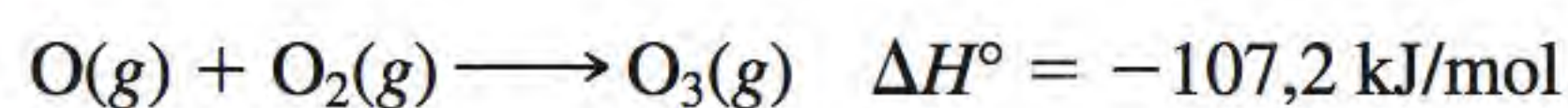
**9.67** O que é entalpia de ligação? As entalpias de ligação de moléculas poliatômicas são valores médios, enquanto as das moléculas diatômicas podem ser determinadas com precisão. Por quê?

**9.68** Explique por que a entalpia de ligação de uma molécula é normalmente definida em termos de uma reação em fase gasosa. Por que os processos de quebra de ligações são sempre endotérmicos e os de formação de ligações sempre exotérmicos?

### *Problemas*

**9.69** A partir dos dados seguintes, calcule a entalpia média da ligação N—H:

$$NH_3(g) \longrightarrow NH_2(g) + H(g) \quad \Delta H° = 435 \text{ kJ/mol}$$
$$NH_2(g) \longrightarrow NH(g) + H(g) \quad \Delta H° = 381 \text{ kJ/mol}$$
$$NH(g) \longrightarrow N(g) + H(g) \quad \Delta H° = 360 \text{ kJ/mol}$$

**9.70** Considere a reação

$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \quad \Delta H° = -107{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Calcule a entalpia média de ligação em $O_3$.

**9.71** A entalpia de ligação de $F_2(g)$ é 156,9 kJ/mol. Calcule $\Delta H_f^\circ$ para F $(g)$.

**9.72** Para a reação

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

(a) Calcule a entalpia de reação a partir das entalpias médias de ligação na Tabela 9.4.

(b) Calcule a entalpia de reação a partir das entalpias padrão de formação (ver Apêndice 3) dos reagentes e produtos e compare o resultado com a sua resposta para a parte (a).

## Problemas adicionais

**9.73** Classifique as seguintes substâncias como compostos iônicos ou covalentes: $CH_4$, KF, CO, $SiCl_4$, $BaCl_2$.

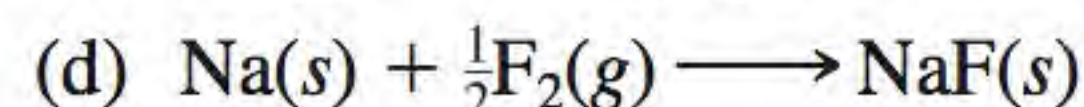
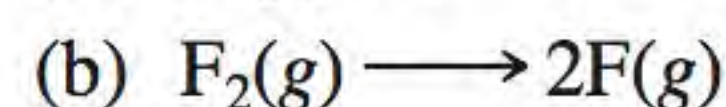
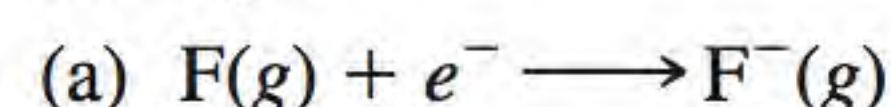
**9.74** Quais dos seguintes compostos são iônicos? E quais são covalentes? RbCl, $PF_5$, $BrF_3$, $KO_2$, $CI_4$.

**9.75** Relacione cada uma das variações de energia a um dos processos apresentados: energia de ionização, afinidade eletrônica, entalpia de ligação e entalpia padrão de formação.

(a) $F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$

(b) $F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$

(c) $Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-$

(d) $Na(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(s)$

**9.76** As fómulas para os fluoretos dos elementos do terceiro período são NaF, $MgF_2$, $AlF_3$, $SiF_4$, $PF_5$, $SF_6$ e $ClF_3$. Classifique estes compostos como covalentes ou iônicos.

**9.77** Utilize os valores da energia de ionização (ver Tabela 8.2) e da afinidade eletrônica (ver Tabela 8.3) para cal-

cular a variação de energia (em kJ/mol) para as seguintes reações:

(a) $Li(g) + I(g) \longrightarrow Li^+(g) + I^-(g)$

(b) $Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$

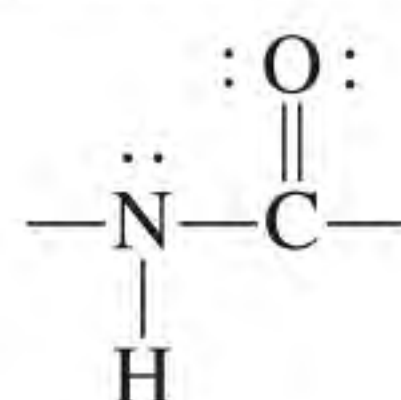
(c) $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$

**9.78** Descreva algumas características de um composto iônico, como o KF, que o distinguiria de um composto covalente, como o benzeno ($C_6H_6$).

**9.79** Escreva estruturas de Lewis para $BrF_3$, $ClF_5$ e $IF_7$. Identifique aquelas em que a regra do octeto não é obedecida.

**9.80** Escreva três estruturas de ressonância plausíveis para o íon azida $N_3^-$ no qual o arranjo dos átomos é NNN. Mostre as cargas formais.

**9.81** O grupo amida desempenha um papel importante na estrutura das proteínas:

```
          :O:
   ..     ||
  —N—C—
   |
   H
```

Desenhe outra estrutura de ressonância para este grupo. Mostre as cargas formais.

**9.82** Dê um exemplo de um íon ou de uma molécula contendo Al que (a) obedeça a regra do octeto, (b) tenha um octeto expandido, (c) tenha um octeto incompleto.

**9.83** Desenhe quatro estruturas de ressonância plausíveis para o íon $PO_3F^{2-}$. O átomo central P está ligado aos três átomos de O e ao átomo de F. Mostre as cargas formais.

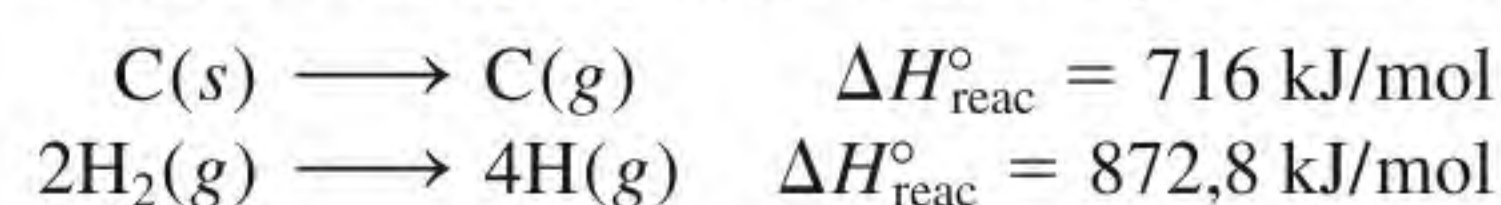
**9.84** As tentativas para preparar os compostos a seguir como espécies estáveis sob condições atmosféricas falharam: $CF_2$, $LiO_2$, $CsCl_2$, $PI_5$. Sugira razões possíveis para o insucesso.

**9.85** Desenhe estruturas de ressonância plausíveis para os seguintes íons: (a) $HSO_4^-$, (b) $PO_4^{3-}$, (c) $HSO_3^-$, (d) $SO_3^{2-}$. (*Sugestão:* ver comentário na página 398.)

**9.86** As afirmações seguintes são verdadeiras ou falsas? (a) As cargas formais representam separação de cargas reais, (b) $\Delta H°$ de uma reação pode ser estimado a partir das entalpias de ligação dos reagentes e produtos, (c) Todos os compostos de elementos do segundo período obedecem a regra do octeto, (d) As estruturas de ressonância de uma molécula podem ser separadas umas das outras.

**9.87** Uma regra para desenhar estruturas de Lewis plausíveis é que o átomo central seja invariavelmente menos eletronegativo do que os átomos circundantes. Explique por quê. Por que essa regra não se aplica a compostos como $H_2O$ e $NH_3$?

**9.88** Utilizando as informações a seguir e sabendo que a entalpia média da ligação C—H é 414 kJ/mol, faça uma estimativa da entalpia padrão de formação do metano ($CH_4$).

$$C(s) \longrightarrow C(g) \quad \Delta H°_{reac} = 716 \text{ kJ/mol}$$
$$2H_2(g) \longrightarrow 4H(g) \quad \Delta H°_{reac} = 872{,}8 \text{ kJ/mol}$$

**9.89** Com base em considerações energéticas, qual das seguintes reações ocorrerá mais facilmente?

(a) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + H(g)$

(b) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g)$

(*Sugestão:* consulte a Tabela 9.4 e suponha que a entalpia média da ligação C—Cl é 338 kJ/mol.)

**9.90** Qual das moléculas seguintes tem a ligação nitrogênio-nitrogênio mais curta? Explique. $N_2H_4$, $N_2O$, $N_2$, $N_2O_4$.

**9.91** A maioria dos ácidos orgânicos pode ser representada como RCOOH, onde COOH é o grupo carboxílico e R é a parte restante da molécula (por exemplo, R é $CH_3$ no ácido acético, $CH_3COOH$). (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o grupo carboxílico. (b) Após a ionização, o grupo carboxílico é convertido no grupo carboxilato, $COO^-$. Desenhe estruturas de ressonância para o grupo carboxilato.

**9.92** Quais das espécies a seguir são isoeletrônicas? $NH_4^+$, $C_6H_6$, CO, $CH_4$, $N_2$, $B_3N_3H_6$.

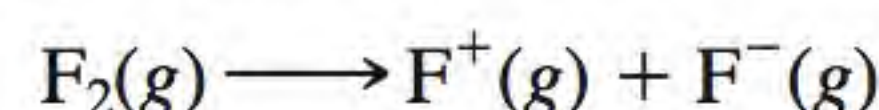
**9.93** As seguintes espécies têm sido detectadas no espaço interestelar: (a) CH, (b) OH, (c) $C_2$, (d) HNC, (e) HCO. Desenhe estruturas de Lewis para estas espécies e indique se elas são diamagnéticas ou paramagnéticas.

**9.94** O íon amideto, $NH_2^-$, é uma base de Brønsted. Represente a reação entre o íon amideto e a água.

**9.95** Desenhe estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas: (a) tetrafluoretileno ($C_2F_4$), (b) propano ($C_3H_8$), (c) butadieno ($CH_2CHCHCH_2$), (d) propino ($CH_3CCH$), (e) ácido benzoico ($C_6H_5COOH$). (Para desenhar $C_6H_5COOH$, substitua um átomo de H no benzeno pelo grupo COOH.)

**9.96** O íon tri-iodeto ($I_3^-$), em que os átomos de I estão dispostos linearmente, é estável, mas o íon correspondente $F_3^-$ não existe. Explique.

**9.97** Compare a entalpia de ligação de $F_2$ com a variação de energia do seguinte processo:

$$F_2(g) \longrightarrow F^+(g) + F^-(g)$$

Do ponto de vista energético, qual seria o modo de dissociação mais provável para $F_2$?

**9.98** O isocianato de metila ($CH_3NCO$) é usado para produzir certos pesticidas. Em dezembro de 1984, em uma fábrica química, houve uma infiltração de água em um tanque contendo esta substância. Como resultado, formou-se uma nuvem tóxica que matou milhares de pessoas em Bopal, Índia. Desenhe estruturas de Lewis para $CH_3NCO$, mostrando as cargas formais.

**9.99** Acredita-se que a molécula de nitrato de cloro ($ClONO_2$) está envolvida na destruição do ozônio na estratosfera antártica. Desenhe uma estrutura de Lewis plausível para esta molécula.

**9.100** São mostradas a seguir várias estruturas de ressonância para a molécula $CO_2$. Explique por que algumas delas são provavelmente de pouca importância para descrever as ligações nesta molécula:

(a) $\ddot{O}=C=\ddot{O}$ (c) $:\overset{+}{O}\equiv C\ \overset{-}{\ddot{O}}:$

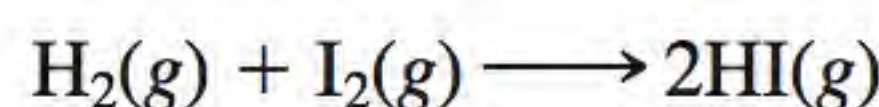
(b) $:\overset{+}{O}\equiv C-\overset{-}{\ddot{O}}:$ (d) $:\overset{-}{\ddot{O}}-\overset{2+}{C}-\overset{-}{\ddot{O}}:$

**9.101** Desenhe uma estrutura de Lewis para cada uma das moléculas a seguir nas quais os átomos de carbono estão ligados uns aos outros por ligações simples: (a) $C_2H_6$, (b) $C_4H_{10}$, (c) $C_5H_{12}$. Para (b) e (c), mostre apenas estruturas nas quais cada átomo de carbono está ligado a não mais do que dois outros átomos de C.

**9.102** Desenhe estruturas de Lewis para os clorofluorcarbonetos (CFCs), os quais são parcialmente responsáveis pela redução do ozônio na estratosfera: (a) $CFCl_3$, (b) $CF_2Cl_2$, (c) $CHF_2Cl$, (d) $CF_3CHF_2$.

**9.103** Desenhe estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas. Em cada uma existe uma ligação C═C e os demais átomos de carbono estão unidos por ligações C—C: $C_2H_3F$, $C_3H_6$, $C_4H_8$.

**9.104** Calcule $\Delta H°$ para a reação

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

utilizando (a) a Equação (9.3) e (b) a Equação (6.18), sabendo que $\Delta H_f°$ para $I_2(g)$ é 61,0 kJ/mol.

**9.105** Desenhe estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas: (a) metanol ($CH_3OH$); (b) etanol ($CH_3CH_2OH$); (c) tetraetilchumbo [$Pb(CH_2CH_3)_4$] que era usado na "gasolina com chumbo"; (d) metilamina ($CH_3NH_2$), que é usada para curtimento; (e) gás mostarda ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$), um gás venenoso usado na Primeira Guerra Mundial; (f) ureia [$(NH_2)_2CO$], um fertilizante; e (g) glicina ($NH_2CH_2COOH$), um aminoácido.

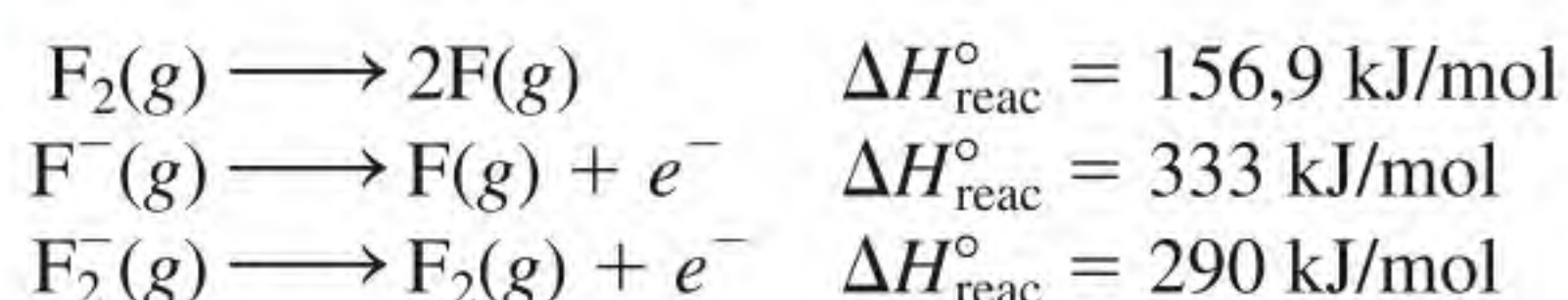
**9.106** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes espécies isoeletrônicas: (a) CO, (b) $NO^+$, (c) $CN^-$, (d) $N_2$. Mostre as cargas formais.

**9.107** O oxigênio forma três tipos de compostos iônicos nos quais existem os ânions óxido ($O^{2-}$), peróxido ($O_2^{2-}$) e superóxido ($O_2^-$). Desenhe as estruturas de Lewis destes íons.

**1.108** Comente sobre a pertinência da seguinte afirmação: "Todos os compostos contendo um átomo de gás nobre violam a regra do octeto".

**1.109** Escreva três estruturas de ressonância para (a) o íon cianato ($NCO^-$) e (b) o íon isocianato ($CNO^-$). Em cada caso, classifique as estruturas de ressonância em ordem crescente de sua importância.

**9.110** (a) A partir dos dados seguintes, calcule a entalpia de ligação do íon $F_2^-$:

$$F_2(g) \longrightarrow 2F(g) \quad \Delta H°_{reac} = 156{,}9 \text{ kJ/mol}$$
$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \quad \Delta H°_{reac} = 333 \text{ kJ/mol}$$
$$F_2^-(g) \longrightarrow F_2(g) + e^- \quad \Delta H°_{reac} = 290 \text{ kJ/mol}$$

(b) Explique as diferenças entre as entalpias de ligação de $F_2$ e $F_2^-$.

**9.111** O conceito de ressonância é frequentemente explicado pela analogia com uma mula, que é um cruzamento entre um cavalo e um burro. Compare esta analogia com a usada neste capítulo, isto é, a descrição de um rinoceronte como um cruzamento entre um grifo e um unicórnio. Qual é a descrição mais apropriada? Por quê?

**9.112** Quais são as outras duas razões para escolher (b) no Exemplo 9.7?

**9.113** No texto *Química em Ação* na página 399, afirmou-se que o óxido nítrico está entre as 10 menores moléculas estáveis conhecidas. Com base no que você viu até agora, escreva todas as moléculas diatômicas que você conhece, dê os seus nomes e mostre as suas estruturas de Lewis.

**9.114** O comprimento da ligação N—O é 115 pm, que está entre o comprimento de uma ligação tripla (106 pm) e de uma ligação dupla (120 pm). (a) Desenhe duas estruturas de ressonância para NO e comente sobre suas importâncias relativas. (b) É possível desenhar uma estrutura de ressonância que tenha uma ligação tripla entre os átomos?

**9.115** Escreva as fórmulas do hidreto binário para os elementos do segundo período LiH até HF. Comente a alteração de caráter iônico para covalente destes compostos. Repare que o berílio se comporta de maneira diferente do resto dos metais do Grupo 2 (ver p. 350).

**9.116** A hidrazina borano, $NH_2NH_2BH_3$, tem sido proposta como um material para o armazenamento de hidrogênio. Quando reage com o hidreto de lítio (LiH), é liberado gás hidrogênio

$$NH_2NH_2BH_3 + LiH \longrightarrow LiNH_2NHBH_3 + H_2$$

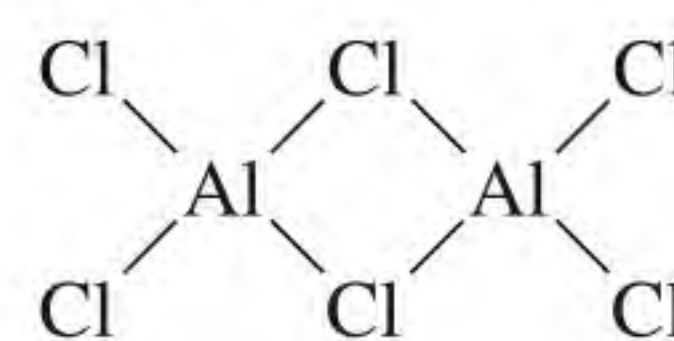
Escreva as estruturas de Lewis para $NH_2NH_2BH_3$ e $NH_2NHBH_3^-$ e atribua todas as cargas formais.

**9.117** Embora o dióxido de nitrogênio ($NO_2$) seja um composto estável, há uma tendência para duas moléculas se combinarem e formarem o tetróxido de dinitrogênio ($N_2O_4$). Por quê? Desenhe quatro estruturas de ressonância do $N_2O_4$, mostrando as cargas formais.

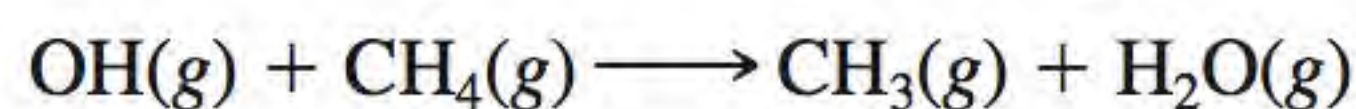
**9.118** Outro esqueleto estrutural possível para o íon carbonato ($CO_3^{2-}$) além do apresentado no Exemplo 9.5, é OCOO. Por que não usamos esta estrutura para representar $CO_3^{2-}$?

**9.119** Desenhe a estrutura de Lewis para o pentóxido de nitrogênio ($N_2O_5$) no qual cada N está ligado a três átomos de O.

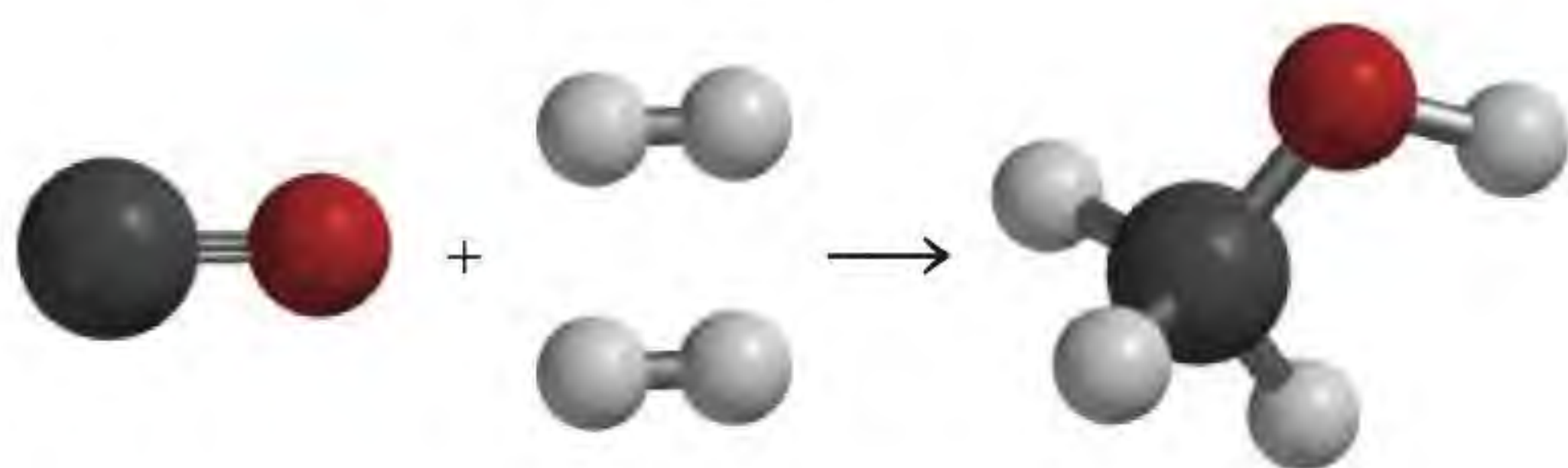
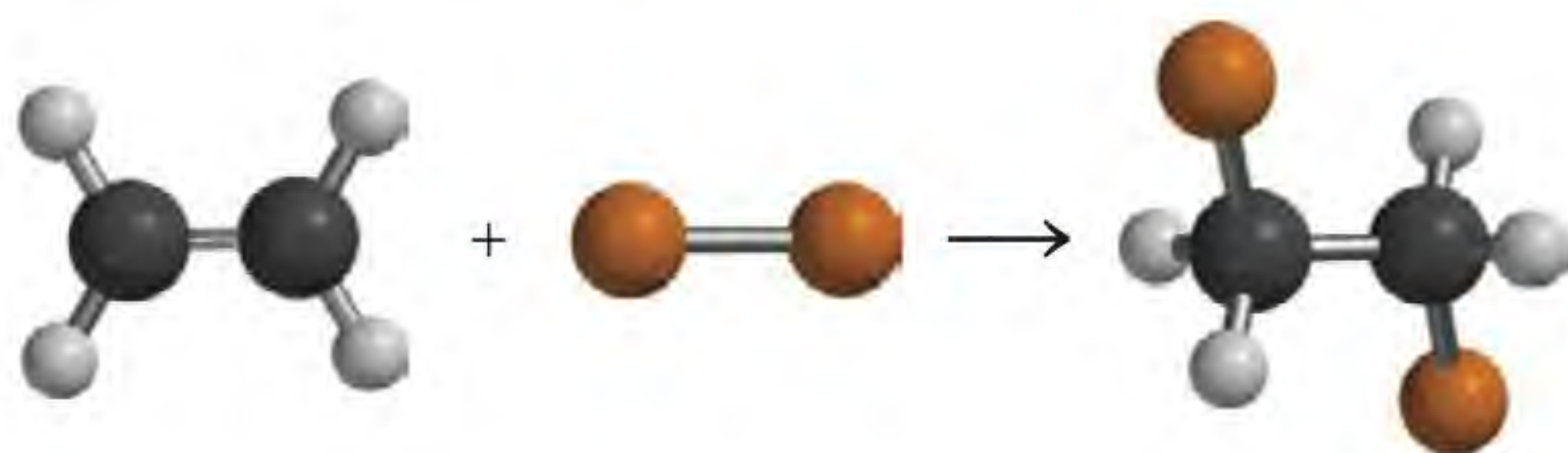
**9.120** Na fase gasosa, o cloreto de alumínio existe como um dímero (uma unidade de dois) com a fórmula $Al_2Cl_6$. O seu esqueleto estrutural é

```
Cl     Cl     Cl
  \   /  \   /
   Al     Al
  /   \  /   \
Cl     Cl     Cl
```

Complete a estrutura de Lewis e indique as ligações covalentes coordenadas na molécula.

**9.121** O radical hidroxila (OH) desempenha um papel importante na química atmosférica. É altamente reativo e tem tendência a se combinar com um átomo H de outros compostos, causando-lhes quebras. Assim, OH é, por vezes, chamado um radical "detergente" porque ajuda a limpar a atmosfera. (a) Escreva a estrutura de Lewis do radical. (b) Consulte a Tabela 9.4 e explique por que o radical tem uma afinidade elevada pelos átomos H. (c) Estime a variação de entalpia da seguinte reação:

$$OH(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H_2O(g)$$

(d) O radical é gerado quando luz solar incide no vapor de água. Calcule o comprimento de onda máximo (em nanômetros) necessário para quebrar a ligação O—H na $H_2O$.

**9.122** Experiências mostram que são consumidos 1656 kJ/mol para quebrar todas as ligações do metano ($CH_4$) e 4006 kJ/mol para quebrar todas as ligações do propano ($C_3H_8$). Com base nestes dados, calcule a entalpia média da ligação C—C.

**9.123** Calcule $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ a 25°C da reação entre o monóxido de carbono e o hidrogênio apresentada aqui usando tanto a entalpia de ligação como os valores de $\Delta H^\circ_f$.

**9.124** Calcule $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ a 25°C da reação entre o etileno e o cloro apresentada aqui usando tanto a entalpia de ligação como os valores de $\Delta H^\circ_f$. ($\Delta H^\circ_f$ do $C_2H_4Cl_2$ é −132 kJ/mol.)

**9.125** Desenhe três estruturas de ressonância do dióxido de enxofre ($SO_2$). Indique a(s) estrutura(s) mais plausível(eis).

**9.126** O cloreto de vinila ($C_2H_3Cl$) difere do etileno ($C_2H_4$) no átomo de hidrogênio que é substituído pelo átomo de Cl. O cloreto de vinila é utilizado para produzir poli(cloreto de vinila), o qual é um polímero importante para a produção de tubos. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do cloreto de vinila. (b) A unidade repetida no poli(cloreto de vinila) é $—CH_2—CHCl—$. Desenhe uma parte da molécula mostrando três destas unidades de repetição. (c) Calcule a variação de entalpia quando $1{,}0 \times 10^3$ kg de cloreto de vinila forma poli(cloreto de vinila).

**9.127** Em 1998, os cientistas utilizaram um tipo especial de microscópio eletrônico e conseguiram medir a força necessária para quebrar *uma única* ligação química. Se foram necessários $2{,}0 \times 10^{-9}$ N para quebrar uma ligação C—Si, faça uma estimativa da entalpia de ligação em kJ/mol. Suponha que a ligação tem de ser estendida por uma distância de 2 Å ($2 \times 10^{-10}$ m) antes de ser quebrada.

**9.128** O químico americano Robert S. Mulliken sugeriu uma definição diferente para a eletronegatividade (EN) de um elemento, dada por

$$EN = \frac{IE + EA}{2}$$

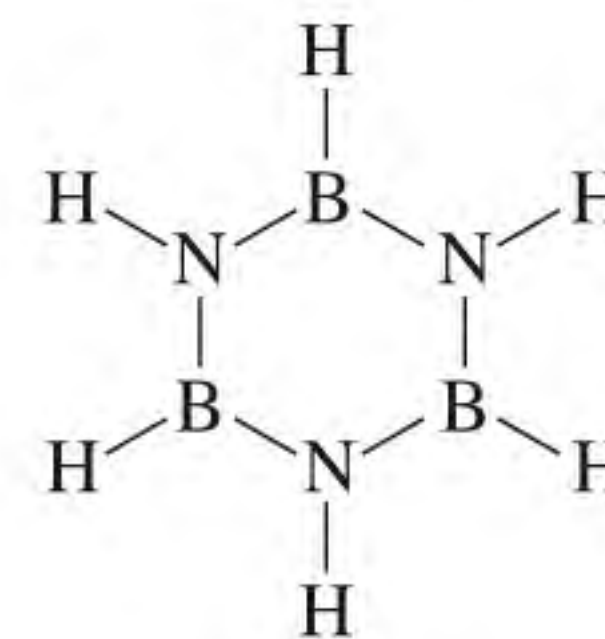
onde EI é a energia de ionização e AE a afinidade eletrônica dos elementos. Calcule a eletronegatividade de O, F e Cl utilizando a equação anterior. Compare as eletronegatividades destes elementos nas escalas de Mulliken e Pauling. (Para converter para a escala de Pauling, divida cada valor de EN por 230 kJ/mol.)

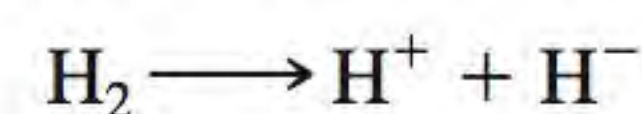
**9.129** Entre os anestésicos comuns estão:

halotano: $CF_3CHClBr$
enflurano: $CHFClCF_2OCHF_2$
isoflurano: $CF_3CHClOCHF_2$
metoxiflurano: $CHCl_2CF_2OCH_3$

Desenhe estruturas de Lewis para estas moléculas.

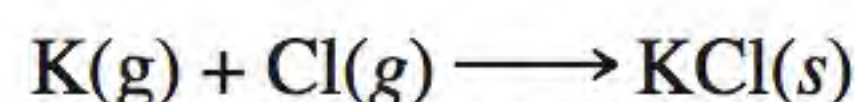
**9.130** Um estudante da sua turma afirma que o óxido de magnésio realmente consiste em íons $Mg^+$ e $O^-$, não de íons $Mg^{2+}$ e $O^{2-}$. Sugira algumas experiências que poderíamos realizar para mostrar que o seu colega está errado.

**9.131** Mostramos a seguir o esqueleto estrutural da borazina ($B_3N_3H_6$). Desenhe duas estruturas de ressonância da molécula mostrando todas as ligações e cargas formais. Compare as suas propriedades com as da molécula isoeletrônica benzeno.

**9.132** Calcule o comprimento de onda da luz necessária para que a reação se processe

$$H_2 \longrightarrow H^+ + H^-$$

**9.133** O ácido sulfúrico ($H_2SO_4$), o produto químico industrial mais importante em todo o mundo, é preparado pela oxidação do enxofre para dióxido de enxofre e depois para trióxido de enxofre. Embora o trióxido de enxofre reaja com a água para formar o ácido sulfúrico, ele forma uma névoa fina de gotículas de $H_2SO_4$ com vapor de água que é difícil de condensar. Em vez disso, o trióxido de enxofre é dissolvido primeiro em ácido sulfúrico a 98% para formar óleum ($H_2S_2O_7$). Por tra-

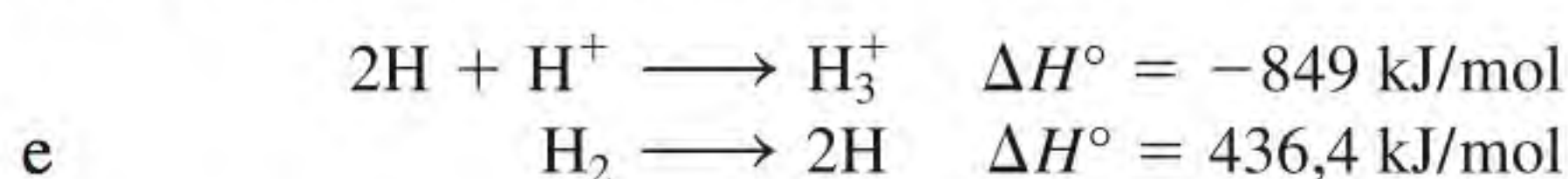
tamento com água, pode-se gerar ácido sulfúrico concentrado. Escreva as equações de todas as etapas e as estruturas de Lewis do óleum baseando-se na discussão do Exemplo 9.11.

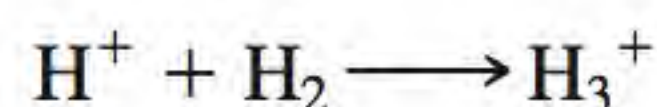
**9.134** A partir da energia de rede do KCl na Tabela 9.1, da energia de ionização do K e da afinidade eletrônica do Cl nas Tabelas 8.2 e 8.3, calcule o $\Delta H°$ da reação

$$K(g) + Cl(g) \longrightarrow KCl(s)$$

**9.135** A espécie $H_3^+$ é o íon poliatômico mais simples. A geometria do íon é a de um triângulo equilátero. (a) Desenhe três estruturas de ressonância para representar o íon. (b) Dadas as seguintes informações

$$2H + H^+ \longrightarrow H_3^+ \quad \Delta H° = -849 \text{ kJ/mol}$$

e

$$H_2 \longrightarrow 2H \quad \Delta H° = 436{,}4 \text{ kJ/mol}$$

calcule $\Delta H°$ da reação

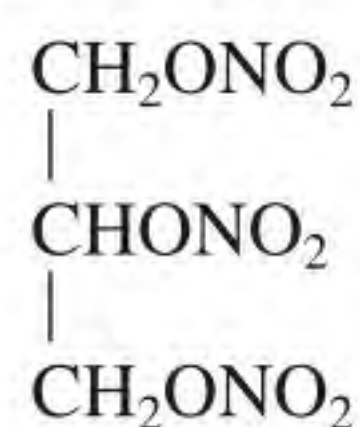
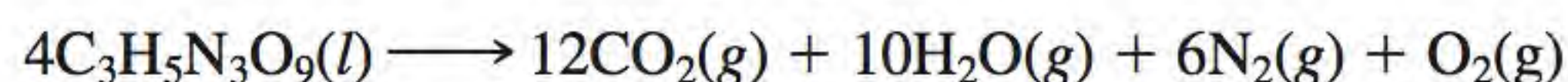
$$H^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+$$

**9.136** A entalpia de ligação de C—N no grupo amida de proteínas (ver Problema 9.81) pode ser tratada como uma média das ligações C—N e C═N. Calcule o comprimento máximo de onda da luz necessário para quebrar a ligação.

**9.137** Em 1999, foi preparado um cátion raro que continha apenas nitrogênio ($N_5^+$). Desenhe três estruturas de ressonância do íon mostrando as cargas formais. (*Sugestão:* os átomos N têm ligações lineares.)

**9.138** A nitroglicerina, um dos explosivos de utilização mais comum, tem a seguinte estrutura

$CH_2ONO_2$
|
$CHONO_2$
|
$CH_2ONO_2$

A reação de decomposição é

$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

A ação explosiva é o resultado do calor liberado e do grande aumento do volume gasoso. (a) Calcule o $\Delta H°$ para a decomposição de um mol de nitroglicerina utilizando a entalpia de formação padrão e as entalpias de ligação. Pressuponha que os dois átomos de O nos grupos $NO_2$ estão ligados a N por uma ligação simples e por uma ligação dupla. (b) Calcule o volume combinado dos gases a CPTP. (c) Pressupondo uma temperatura para a explosão inicial de 3000 K, estime a pressão exercida pelos gases utilizando o resultado obtido em (b). (A entalpia de formação padrão da nitroglicerina é −371,1 kJ / mol.)

**9.139** Dê uma breve explicação das utilizações médicas dos seguintes compostos iônicos: $AgNO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, KI, $Li_2CO_3$, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$, $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, NaF, $TiO_2$, ZnO. Será necessário fazer uma busca na Internet por alguns destes compostos.

**9.140** Use a Tabela 9.4 para estimar a entalpia de ligação de C—C, N—N e O—O em $C_2H_6$, $N_2H_4$ e $H_2O_2$, respectivamente. Qual o efeito dos pares isolados nos átomos adjacentes nas forças de ligação dessas ligações?

**9.141** O íon $O^{2-}$ isolado é instável e por isso não é possível medir diretamente a afinidade eletrônica do íon $O^-$. Mostre como você pode calcular o seu valor utilizando a energia de rede do MgO e o ciclo Born-Haber. [Informação útil: $Mg(s) \longrightarrow Mg(g)$ $\Delta H° = 148$ kJ/mol.]

**9.142** Quando se irradia luz com um comprimento de onda de 471,7 nm, as moléculas de cloro dissociam-se em átomos de cloro. Um átomo de Cl é formado no seu estado fundamental eletrônico, enquanto o outro é formado em um estado excitado que está 10,5 kJ/mol acima do estado fundamental. Qual é a entalpia de ligação da molécula $Cl_2$?

## Interpretação, modelagem & estimativa

**9.143** A reação entre o flúor ($F_2$) e o etano ($C_2H_6$) produz predominantemente $CF_4$ em vez de moléculas de $C_2F_6$. Explique.

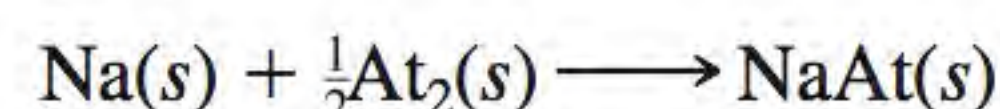
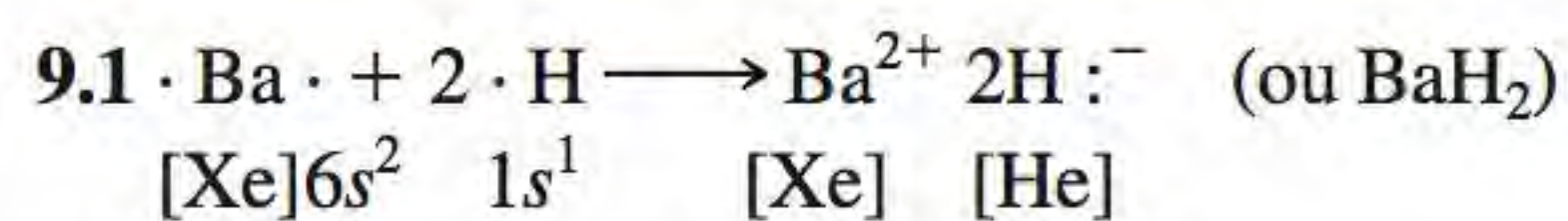
**9.144** Tem sido relatado um novo alótropo do oxigênio, $O_4$. A estrutura exata do $O_4$ é desconhecida, mas a estrutura mais simples possível seria um anel de quatro membros que consiste em ligações simples oxigênio-oxigênio. O relatório especulava que a molécula de $O_4$ poderia ser útil como combustível "porque reúne uma grande quantidade de oxigênio em um pequeno espaço, por isso poderá ter uma densidade energética superior à do oxigênio líquido comumente usado como combustível de foguetes." (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o $O_4$ e escreva a equação química balanceada da reação entre o etano, $C_2H_6(g)$, e $O_4(g)$ para produzir dióxido de carbono e vapor de água. (b) Estime $\Delta H°$ para a reação. (c) Escreva uma equação química que ilustre a entalpia de formação padrão do $O_4(g)$ e estime $\Delta H_f°$. (d) Pressupondo que há excesso de alótropos de oxigênio, qual liberará mais energia ao reagir com o etano (ou qualquer outro combustível): $O_2(g)$ ou $O_4(g)$? Explique utilizando suas respostas às partes (a) a (c).

**9.145** Como a formação de ligações é exotérmica, quando dois átomos em fase gasosa se unem para formar uma molécula diatômica, é necessário um terceiro átomo ou molécula para absorver a energia liberada. Caso contrário, a molécula vai sofrer dissociação. Se dois átomos de hidrogênio se combinarem para formar $H_2(g)$, qual será o aumento da velocidade do terceiro átomo de hidrogênio que absorverá a energia liberada a partir deste processo?

**9.146** Estime $\Delta H_f°$ para o astateto de sódio (NaAt) de acordo com a equação

$$Na(s) + \tfrac{1}{2}At_2(s) \longrightarrow NaAt(s)$$

## Respostas dos exercícios

**9.1** $\cdot Ba \cdot + 2 \cdot H \longrightarrow Ba^{2+}\ 2H:^{-}$ (ou $BaH_2$)
$[Xe]6s^2$ $1s^1$ $[Xe]$ $[He]$

**9.2** (a) Iônico, (b) polar covalente, (c) covalente.

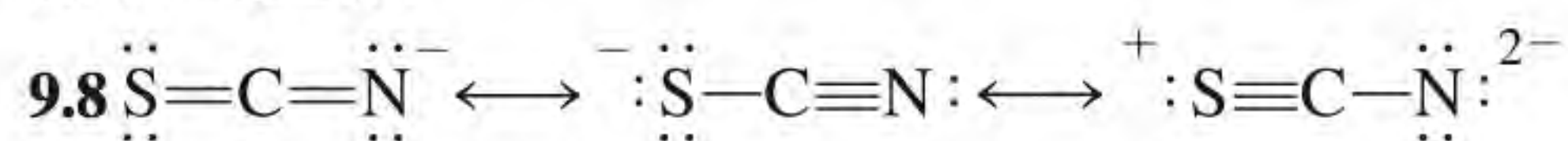
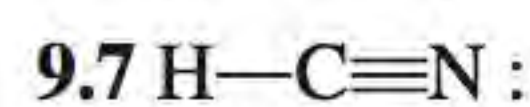
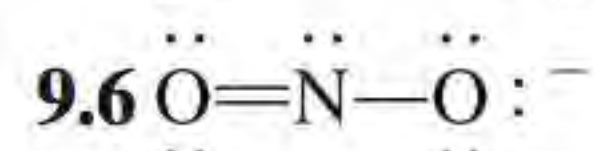
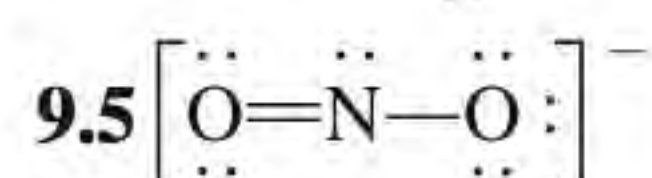
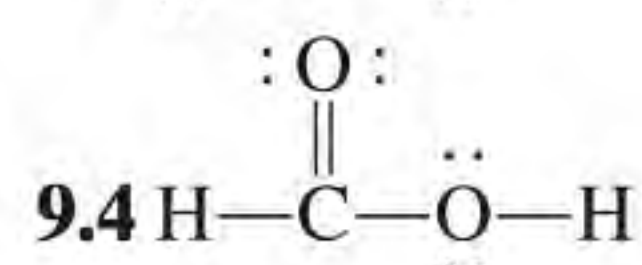
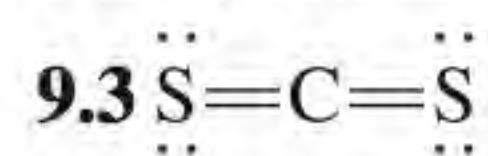
**9.3** S=C=S

**9.4** H—C(=O)—O—H

**9.5** [O=N—O:]$^{-}$

**9.6** O=N—O:$^{-}$

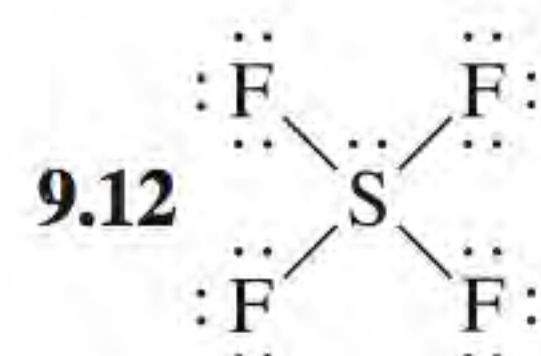
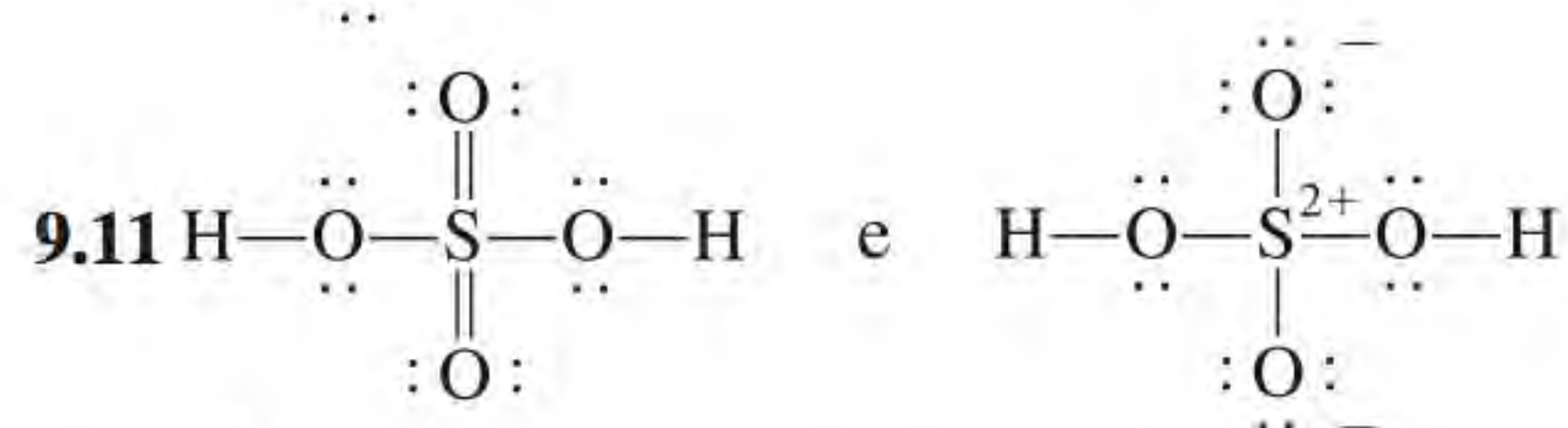
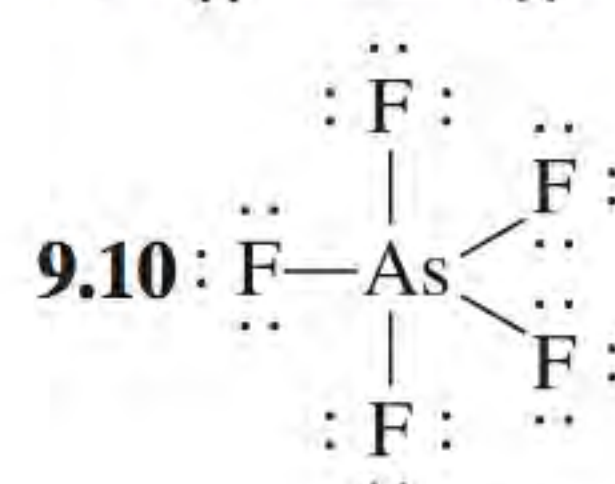
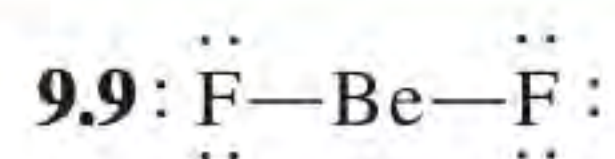
**9.7** H—C≡N:

**9.8** S=C=N$^{-}$ ⟷ $^{-}$:S—C≡N: ⟷ $^{+}$:S≡C—N:$^{2-}$

A primeira estrutura é a mais importante; a última é a menos importante.

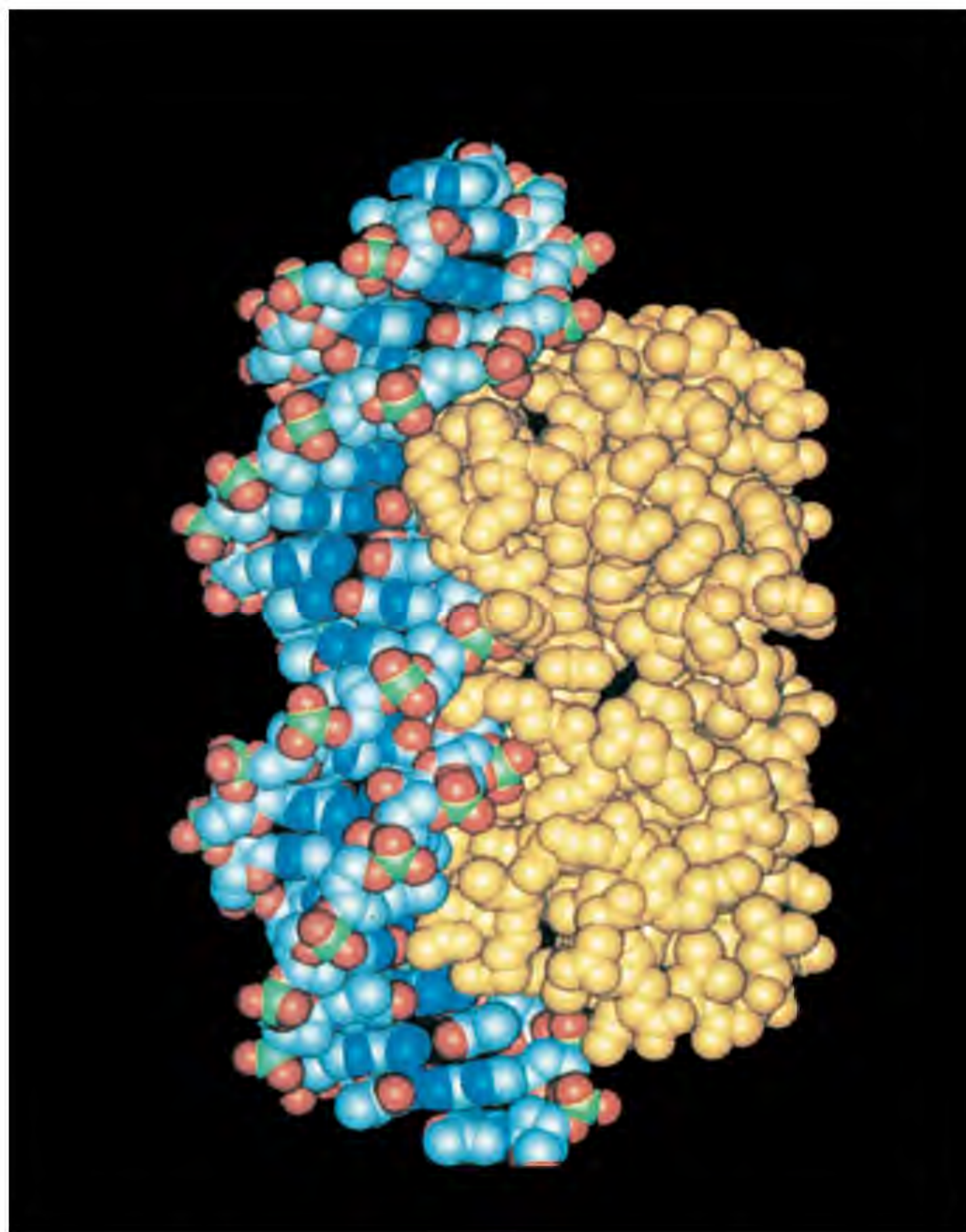
**9.9** :F—Be—F:

**9.10** :F—AsF$_4$ (As ligado a cinco átomos de F)

**9.11** H—O—S(=O)(=O)—O—H e H—O—S$^{2+}$(—O$^{-}$)(—O$^{-}$)—O—H

**9.12** $SF_4$ (S ligado a quatro átomos de F, com um par isolado em S)

**9.13** (a) −543,1 kJ/mol, (b) −543,2 kJ/mol.

**9.14** (a) −119 kJ/mol, (b) −137,0 kJ/mol.

# 10 Ligação química II: Geometria molecular e hibridização de orbitais atômicos



A forma das moléculas desempenha um papel importante nas reações bioquímicas complexas, como a das proteínas com as moléculas de DNA.

## Neste capítulo

- Primeiro examinamos o papel desempenhado pelas ligações químicas e dos pares isolados na geometria de uma molécula em termos de uma aproximação simples designada por modelo da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV). (**10.1**)
- Depois vamos aprender os fatores que determinam se uma molécula possui um momento de dipolo e como a sua medida nos ajuda no estudo da geometria molecular. (**10.2**)
- A seguir vamos ver uma abordagem da mecânica quântica, a chamada teoria da ligação de valência, no estudo das ligações químicas. Esta teoria explica como se formam e por que se formam as ligações químicas em termos de sobreposição de orbitais atômicos. (**10.3**)
- Vemos que a abordagem desta teoria, em termos do conceito de mistura ou hibridização dos orbitais atômicos, explica a formação das ligações e a geometria molecular. (**10.4** e **10.5**)
- Depois vamos examinar outra abordagem da mecânica quântica às ligações químicas, chamada teoria dos orbitais moleculares. Esta teoria considera a formação dos orbitais moleculares como resultante da sobreposição de orbitais atômicos e consegue explicar o paramagnetismo da molécula de oxigênio. (**10.6**)
- Vemos que a escrita da configuração eletrônica para orbital molecular é semelhante à escrita da configuração eletrônica dos átomos à qual se aplicam tanto o princípio de exclusão de Pauli como a regra de Hund. Usando as moléculas diatômicas homonucleares como exemplos, aprenderemos sobre a força de uma ligação, bem como as propriedades magnéticas gerais a partir das configurações dos orbitais moleculares. (**10.7**)
- Ampliamos o conceito de formação de orbitais moleculares até os orbitais moleculares deslocalizados, que cobrem três ou mais átomos. Vemos que estes orbitais deslocalizados dão mais estabilidade às moléculas como o benzeno. (**10.8**)

No Capítulo 9, discutimos as ligações químicas em termos da teoria de Lewis. Aqui estudaremos a forma, ou geometria, das moléculas. A geometria tem uma influência importante nas propriedades físicas e químicas das moléculas, como densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição e reatividade. Veremos que é possível prever a geometria das moléculas com considerável precisão utilizando um método simples baseado nas estruturas de Lewis.

A teoria de ligação química de Lewis, embora útil e fácil de aplicar, não explica como e por que se formam as ligações químicas. A mecânica quântica fornece respostas adequadas a estas perguntas. Assim, na segunda parte do capítulo, aplicaremos a mecânica quântica ao estudo da geometria e estabilidade das moléculas.

## 10.1 Geometria molecular

A geometria molecular é o arranjo tridimensional dos átomos em uma molécula. A geometria de uma molécula afeta muitas das suas propriedades físicas e químicas, como os pontos de fusão e de ebulição, a densidade e o tipo de reações de que a molécula participa. Em geral, os comprimentos de ligação e os ângulos entre ligações têm de ser determinados experimentalmente. Contudo, existe um método simples que permite prever com considerável sucesso a geometria global de uma molécula ou íon, se soubermos o número de elétrons ao redor do átomo central na sua estrutura de Lewis. Na base deste método está a hipótese de que os pares de elétrons da camada de valência de um átomo se repelem mutuamente. *A **camada de valência** é a camada mais externa de um átomo que se encontra ocupada por elétrons, os quais estão normalmente envolvidos na formação de ligações químicas.* Em uma ligação covalente, um par de elétrons, comumente designado por *par ligante*, é o responsável por manter os dois átomos juntos. Contudo, em uma molécula poliatômica, onde há duas ou mais ligações entre o átomo central e os que o rodeiam, a repulsão entre os elétrons dos diferentes pares ligantes os afasta o máximo possível uns dos outros. A geometria que a molécula acaba por adotar (definida pelas posições de todos os átomos) é aquela que minimiza esta repulsão. Esta abordagem ao estudo da geometria molecular é designada por ***Modelo de Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência (RPECV)***, porque *procura explicar o arranjo geométrico dos pares eletrônicos em torno de um átomo central em função da repulsão eletrostática entre esses mesmos pares.*

O termo "átomo central" significa um átomo que não é terminal em uma molécula poliatômica.

Há duas regras que governam a aplicação do modelo RPECV:

Animação RPECV

Animação Teoria RPECV

1. No que diz respeito à repulsão entre pares de elétrons, as ligações duplas e triplas podem ser tratadas como se fossem ligações simples entre átomos vizinhos. Esta aproximação é boa em termos qualitativos. Contudo, devemos ter em conta que as ligações múltiplas são "mais volumosas" do que as ligações simples; isto é, como nas ligações múltiplas há dois ou três pares de elétrons entre os átomos, a nuvem eletrônica ocupa mais espaço.
2. Se uma molécula tiver duas ou mais estruturas de ressonância, podemos aplicar o modelo RPECV a qualquer uma delas. Geralmente, neste contexto, não se indicam as cargas formais.

A utilização deste modelo permite prever a geometria de moléculas (e íons) de modo sistemático. Para isso, é conveniente dividir as moléculas em duas categorias, considerando-se que o átomo central possui ou não pares de elétrons isolados (ou pares não ligantes).

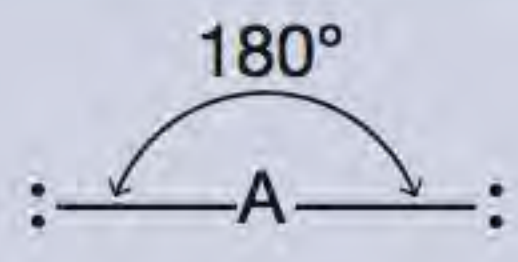
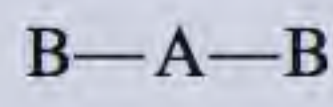
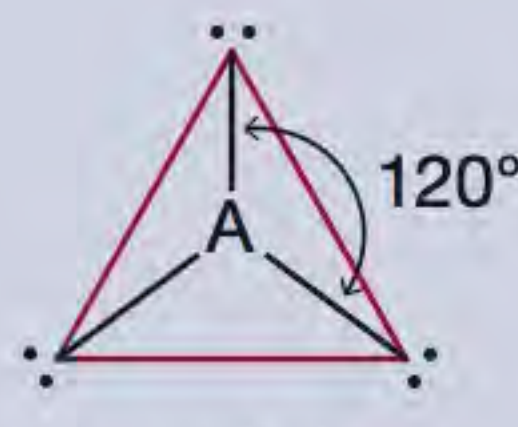
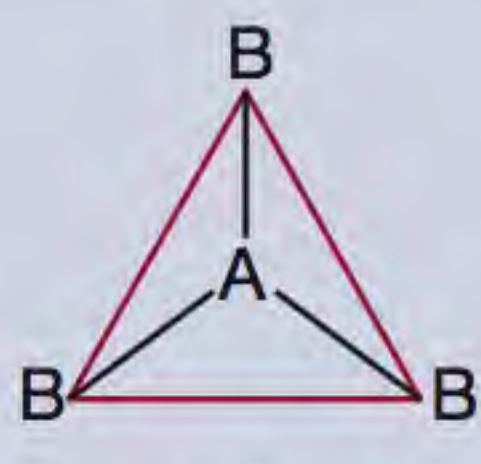
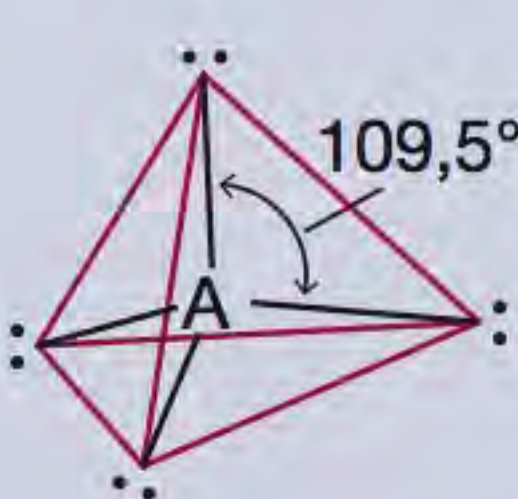
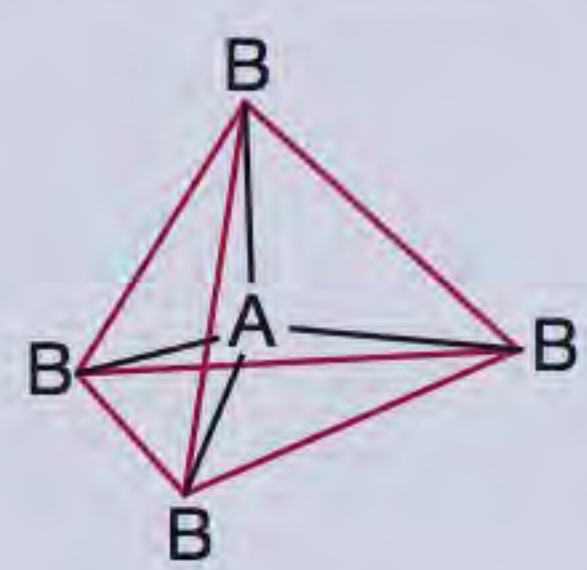
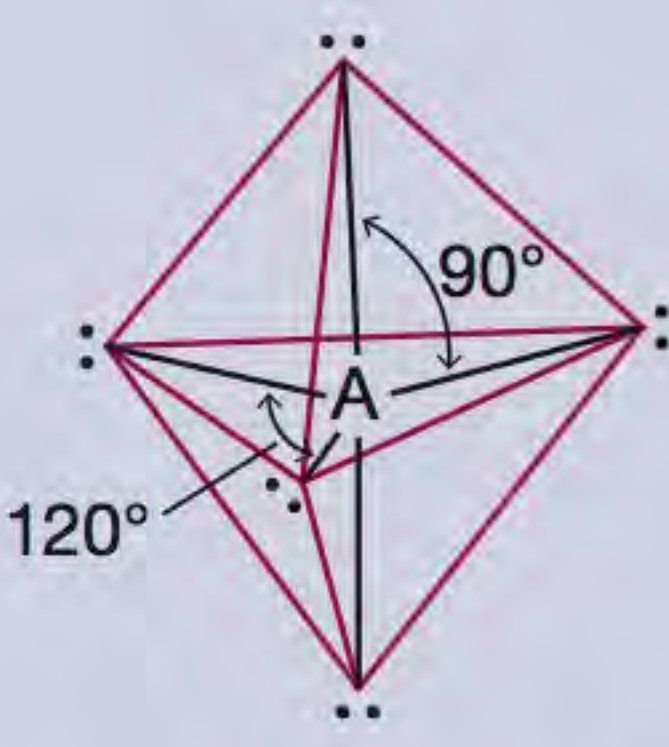
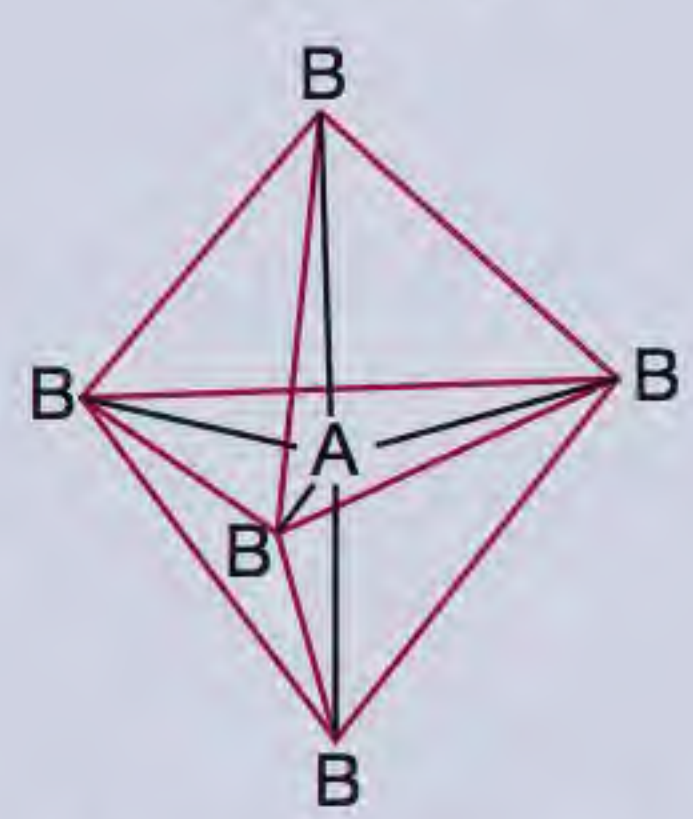
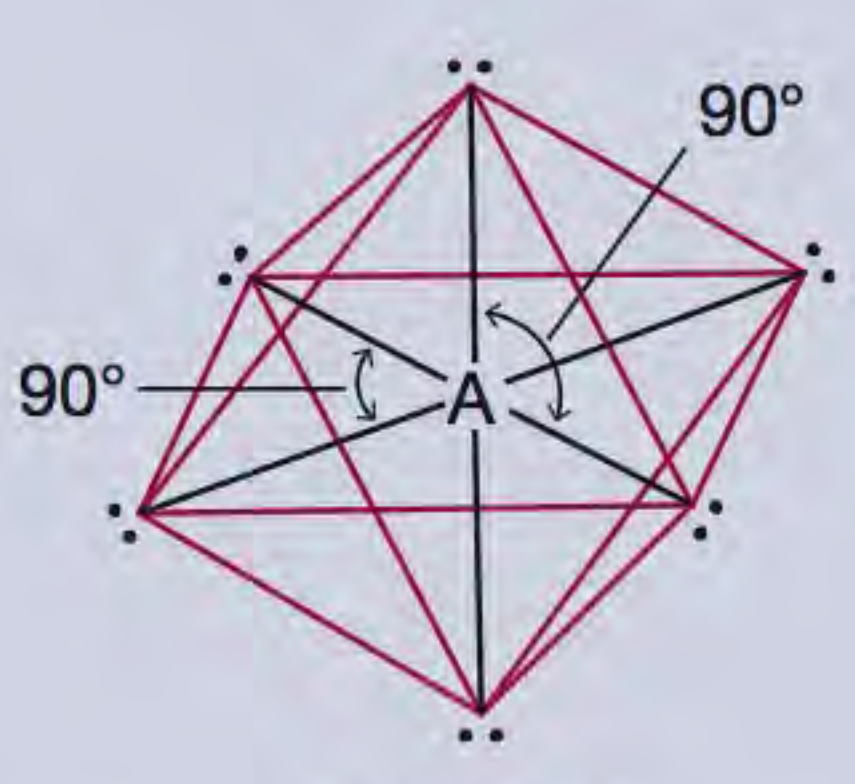
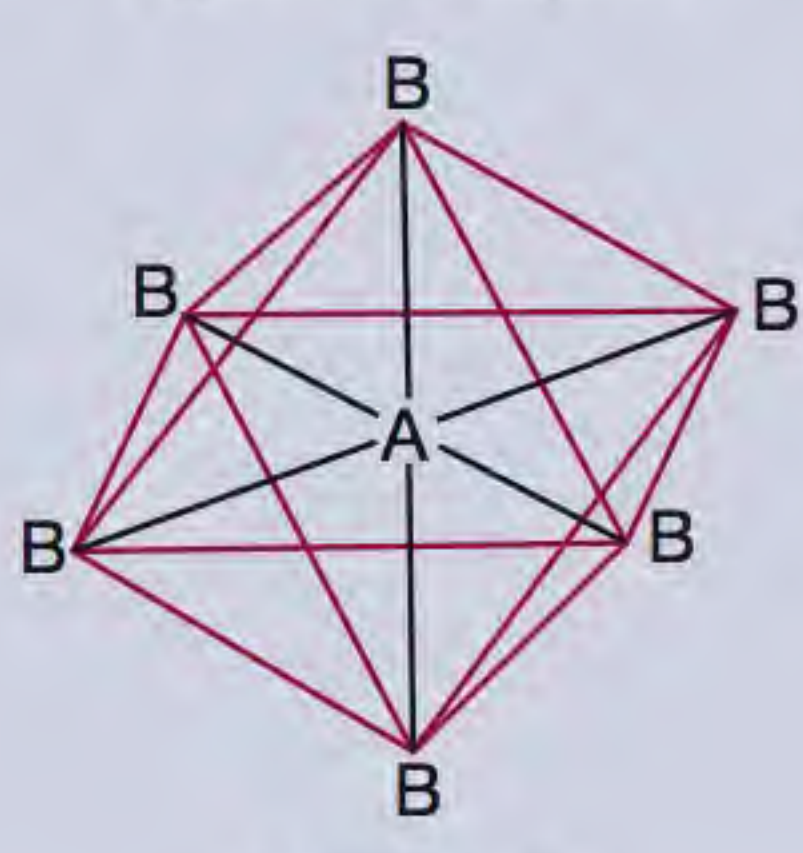
### Moléculas em que o átomo central não tem pares isolados

Por uma questão de simplicidade, consideraremos moléculas que possuam apenas átomos de dois elementos, A e B, em que A é o átomo central. Estas molécu-

**Tabela 10.1** Arranjo espacial dos pares de elétrons em torno de um átomo central (A) em uma molécula e geometria de moléculas e íons simples em que o átomo central não possui pares isolados

| Nº de pares de elétrons | Arranjo espacial dos pares de elétrons* | Geometria molecular* | Exemplos |
|---|---|---|---|
| 2 | 180° Linear | B—A—B Linear | $BeCl_2$, $HgCl_2$ |
| 3 | 120° Trigonal planar | Trigonal planar | $BF_3$ |
| 4 | 109,5° Tetraédrica | Tetraédrica | $CH_4$, $NH_4^+$ |
| 5 | 90° 120° Bipiramidal trigonal | Bipiramidal trigonal | $PCl_5$ |
| 6 | 90° 90° Octaédrica | Octaédrica | $SF_6$ |

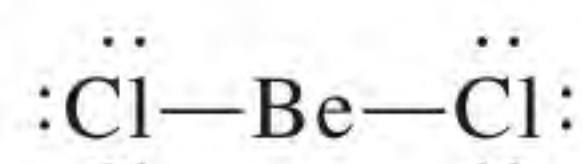
* As linhas tracejadas são utilizadas apenas para indicar as formas gerais; não representam ligações químicas.

las têm a fórmula geral $AB_x$, em que $x$ é um inteiro 2, 3,... (Se $x = 1$, estamos na presença da molécula diatômica AB, a qual, por definição, é linear.) Na grande maioria dos casos, $x$ está compreendido entre 2 e 6.

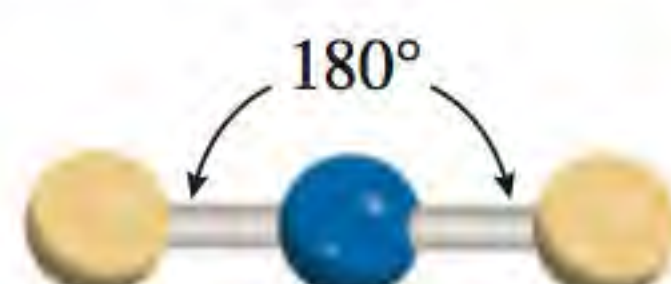
A Tabela 10.1 mostra cinco arranjos possíveis dos pares eletrônicos em torno do átomo central A. Como consequência da repulsão mútua, os pares de elétrons afastam-se o máximo possível uns dos outros. Note que a tabela mostra a disposição dos pares de elétrons, mas não a posição dos átomos que rodeiam o

átomo central. Nas moléculas em que o átomo central não possui pares isolados, os seus pares ligantes são dispostos segundo um destes cinco arranjos. Utilizando a Tabela 10.1 como referência, vamos analisar a geometria das moléculas com as fórmulas $AB_2$, $AB_3$, $AB_4$, $AB_5$ e $AB_6$.

### $AB_2$: cloreto de berílio ($BeCl_2$)

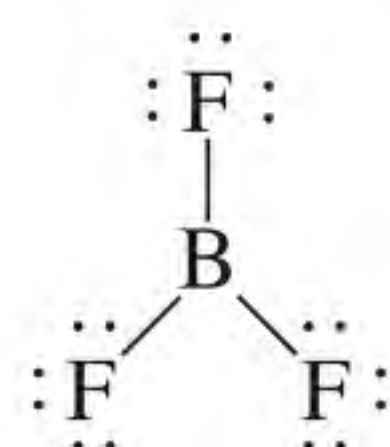
A estrutura de Lewis do cloreto de berílio no estado gasoso é:

:C̈l—Be—C̈l:

Os pares de elétrons repelem-se e, por isso, devem situar-se nos extremos opostos de uma linha reta de modo a ficarem o mais afastados possível. Assim, prevê-se que o ângulo ClBeCl seja de 180° e que a molécula seja linear (ver Tabela 10.1). O modelo de "varetas e bolas" da molécula $BeCl_2$ é:

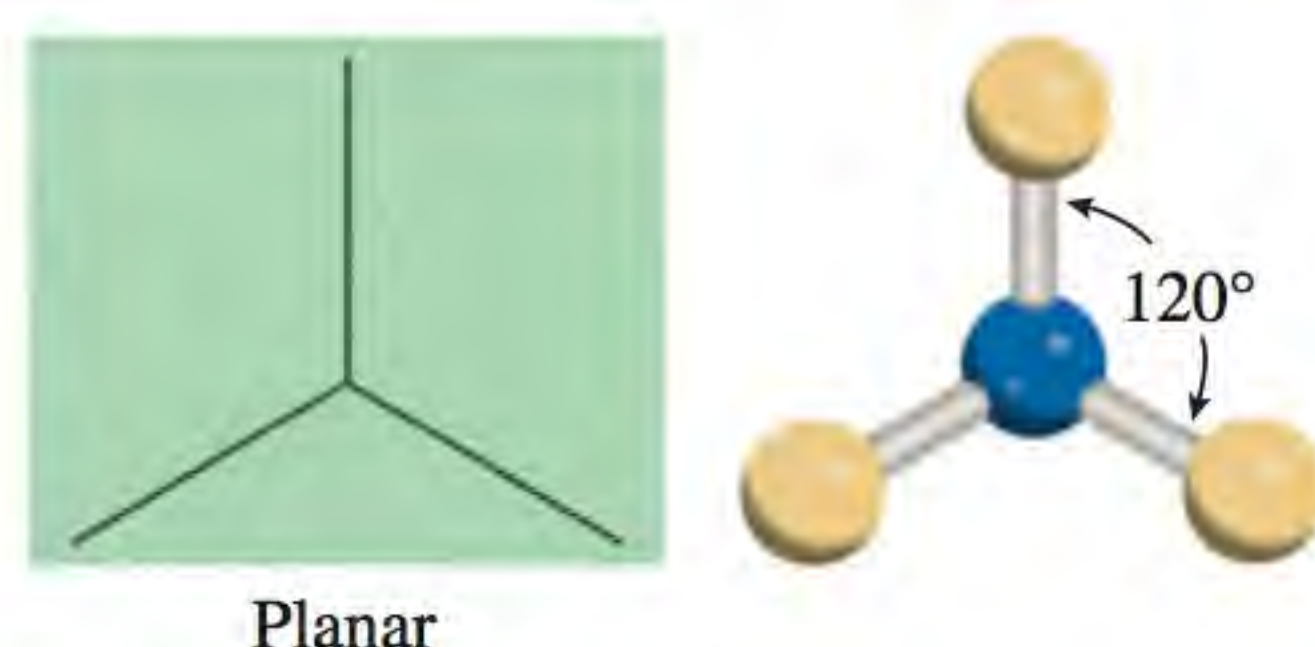
180°

As esferas mais escuras e as mais claras representam átomos em geral.

### $AB_3$: trifluoreto de boro ($BF_3$)

O trifluoreto de boro contém três ligações covalentes ou pares ligantes. No arranjo mais estável, as três ligações BF apontam para os vértices de um triângulo equilátero com o átomo B no centro do triângulo:

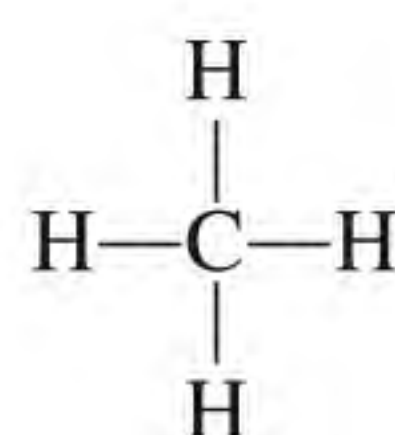
:F̈:
|
B
:F̈ F̈:

De acordo com a Tabela 10.1, a geometria de $BF_3$ é *triangular plana* porque os três átomos terminais estão colocados nos vértices de um triângulo equilátero, o qual é plano:

Planar

120°

Assim, os três ângulos FBF são de 120° e os quatro átomos encontram-se no mesmo plano.

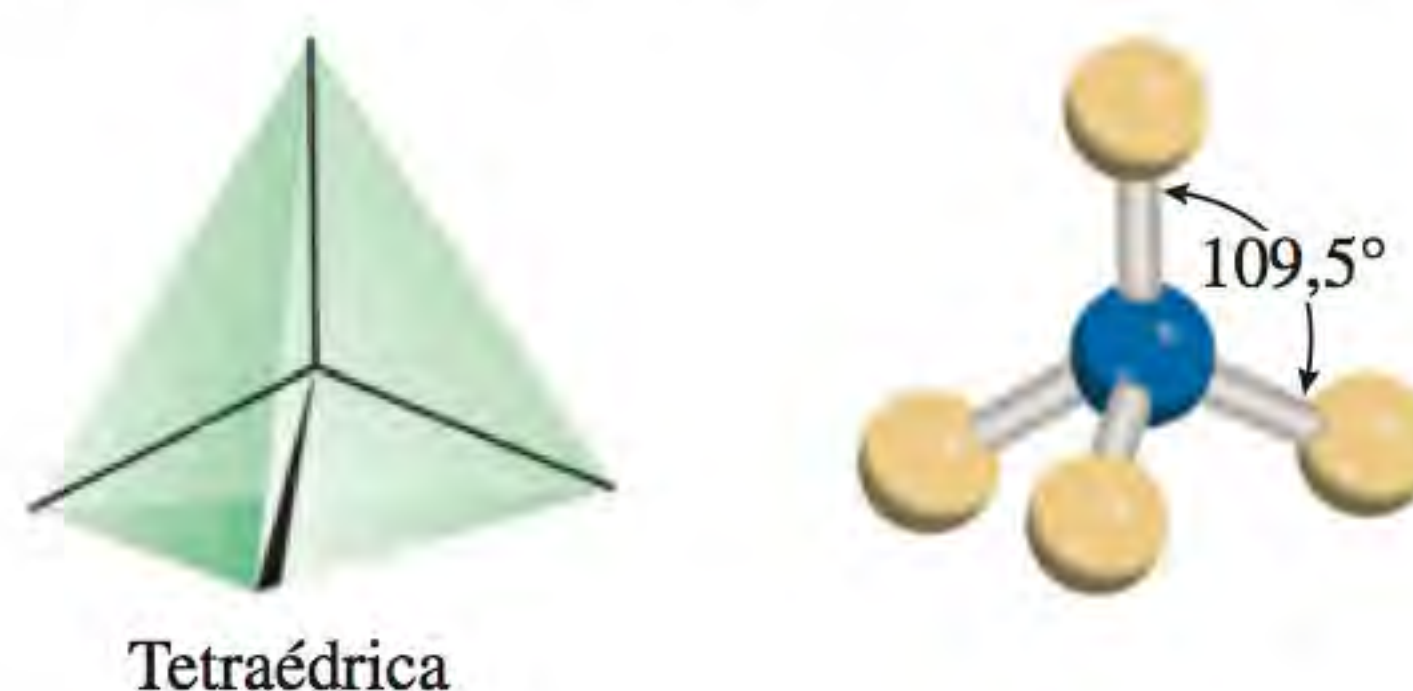
### $AB_4$: metano ($CH_4$)

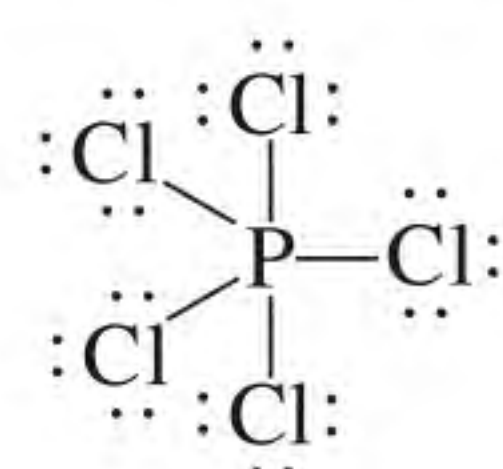
A estrutura de Lewis do metano é:

H
|
H—C—H
|
H

Como existem quatro pares ligantes, o $CH_4$ tem uma geometria tetraédrica (ver Tabela 10.1). Um *tetraedro* é um sólido geométrico com quatro faces (daí o

prefixo *tetra*), todas elas triângulos equiláteros. Em uma molécula tetraédrica, o átomo central (neste caso C) está no centro do tetraedro, e os outros quatro átomos, nos vértices. Os ângulos de ligação são todos de 109,5°.

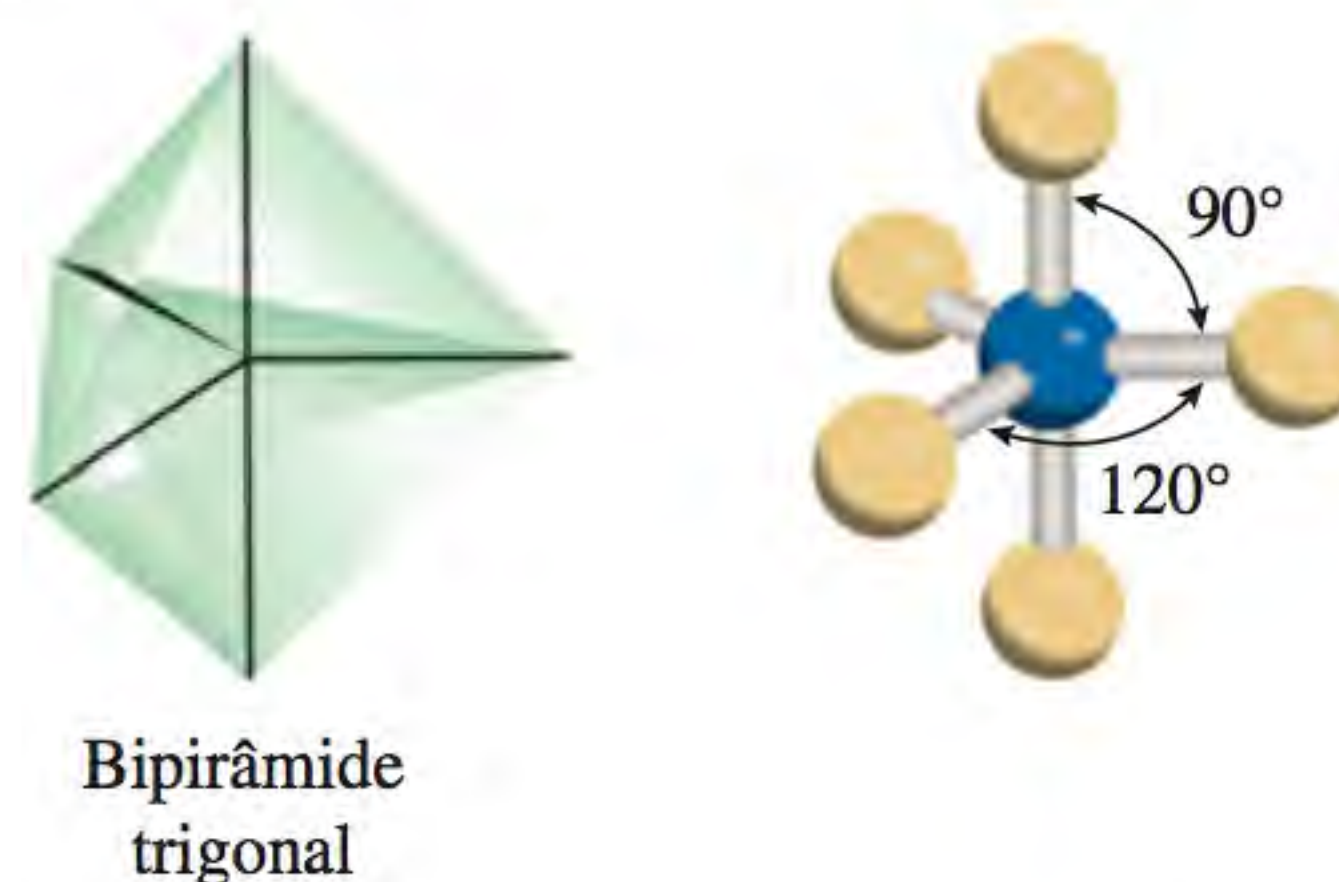
109,5°

Tetraédrica

### $AB_5$: pentacloreto de fósforo ($PCl_5$)

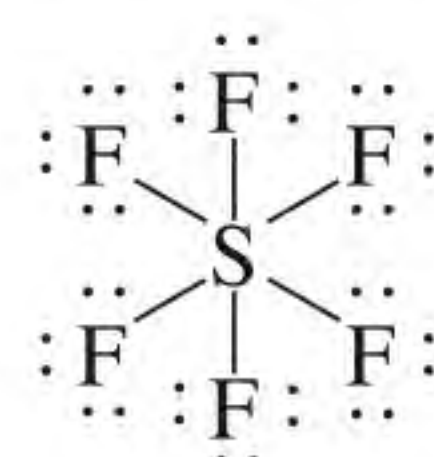
A estrutura de Lewis do pentacloreto de fósforo (no estado gasoso) é:

A única maneira de minimizar as forças repulsivas entre os cinco pares de elétrons ligantes é dispor as ligações PCl na forma de uma bipirâmide trigonal (ver Tabela 10.1). Uma bipirâmide trigonal é gerada ao ligar dois tetraedros por uma base triângular comum:

90°

120°

Bipirâmide trigonal

O átomo central (neste caso o P) está no centro do triângulo comum e os átomos que o rodeiam situam-se nos cinco vértices da bipirâmide trigonal. Os átomos que se encontram acima e abaixo do plano triangular ocupam posições *axiais* e os átomos que se encontram no plano triangular ocupam posições *equatoriais*. O ângulo entre quaisquer duas ligações equatoriais é de 120°; o ângulo entre uma ligação axial e uma equatorial é de 90° e o ângulo entre duas ligações axiais é de 180°.

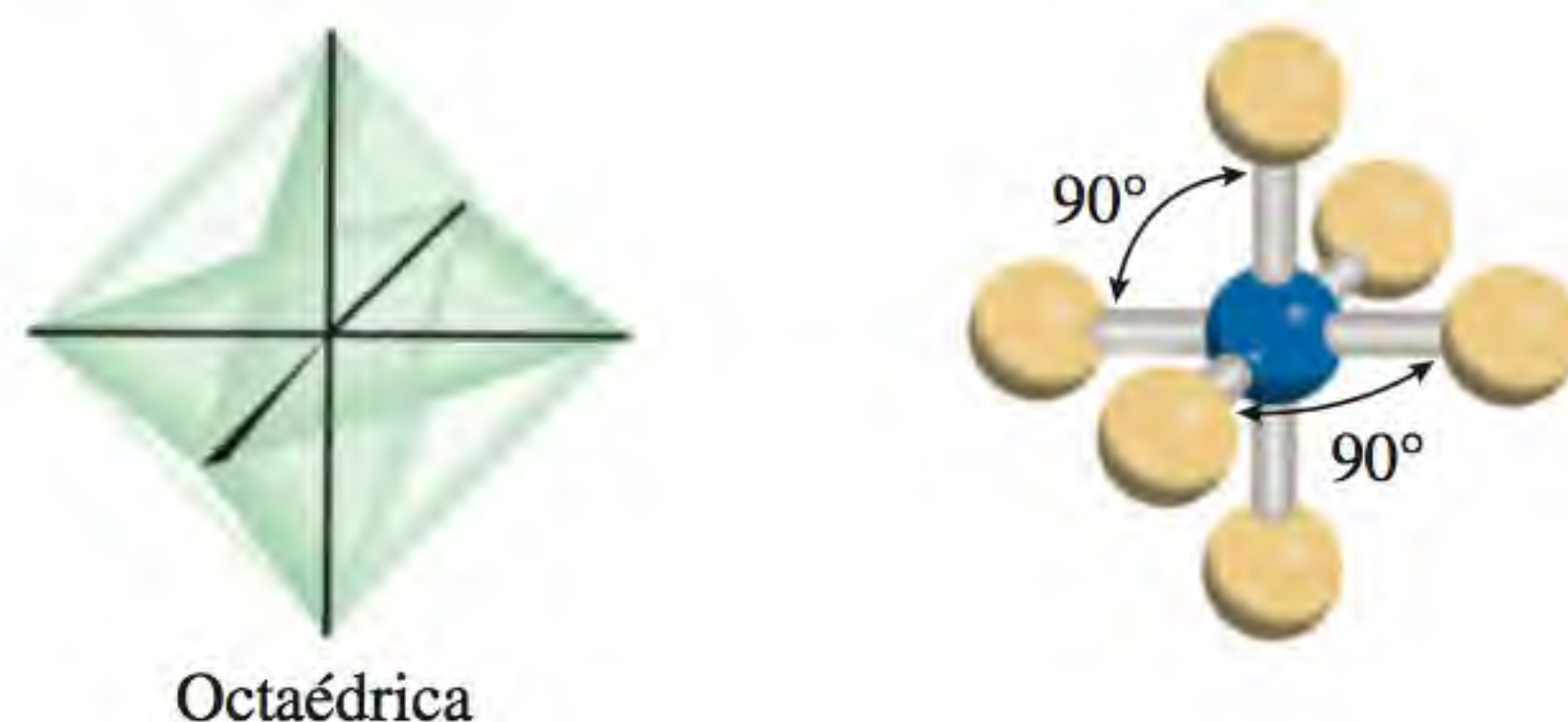
### $AB_6$: hexafluoreto de enxofre ($SF_6$)

A estrutura de Lewis do hexafluoreto de enxofre é:

O arranjo mais estável dos seis pares ligantes SF é o que corresponde a um octaedro, conforme indica a Tabela 10.1. Um octaedro possui oito faces (daí o prefixo *octa*) e é gerado ao unir duas pirâmides quadrangulares pelas suas bases. O átomo central (neste caso o S) está no centro da base quadrangular e os outros átomos encontram-se nos seis vértices do octaedro. Todos os ângulos entre ligações são de 90°, exceto os formados pelas ligações entre o átomo central e

quaisquer dois átomos diametralmente opostos. Estes ângulos são de 180°. Uma vez que as seis ligações são equivalentes em uma molécula octaédrica, não é possível utilizar os termos "axial" e "equatorial" como nas moléculas com geometria de bipirâmide trigonal.

90°

90°

Octaédrica

## Moléculas em que o átomo central tem um ou mais pares isolados

A determinação da geometria de uma molécula é mais complexa se o átomo central possuir, além dos pares ligantes, pares isolados. Nessas moléculas há três tipos de forças repulsivas – forças repulsivas entre pares ligantes, entre pares isolados e entre pares ligantes e pares isolados. Segundo o modelo RPECV, as forças repulsivas decrescem pela seguinte ordem:

repulsão par isolado *versus* par isolado > repulsão par isolado *versus* par ligante > repulsão par ligante *versus* par ligante

Os elétrons de um par ligante estão sob a influência das forças atrativas sobre eles exercidas pelos núcleos dos dois átomos ligados entre si. Estes elétrons possuem uma menor "distribuição espacial", ou seja, ocupam menos espaço do que os elétrons não ligantes, associados apenas a um dado átomo. Uma vez que os elétrons não ligantes de uma molécula ocupam mais espaço, eles sofrem maior repulsão por parte dos pares isolados e dos pares ligantes vizinhos. A fim de contabilizar o número total de pares ligantes e de pares isolados, designamos as moléculas que possuem pares isolados como $AB_xE_y$, onde A é o átomo central, B um átomo ligado ao átomo central e E é um par isolado localizado em A. Tanto $x$ como $y$ são inteiros; $x = 2, 3, \ldots$ e $y = 1, 2, \ldots$. Assim, os valores de $x$ e de $y$ indicam, respectivamente, o número de átomos ao redor do átomo central e o número de pares isolados localizados no átomo central. De acordo com esta nomenclatura, a molécula mais simples será uma molécula triatômica com um par isolado localizado no átomo central e, portanto, de fórmula $AB_2E$.

Para $x = 1$ temos uma molécula diatômica que, por definição, tem geometria linear.

Conforme os exemplos a seguir, na maior parte dos casos, a presença de pares isolados no átomo central dificulta a previsão precisa dos ângulos de ligação.

### $AB_2E$: dióxido de enxofre ($SO_2$)

A estrutura de Lewis do dióxido de enxofre é

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\ddot{S}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

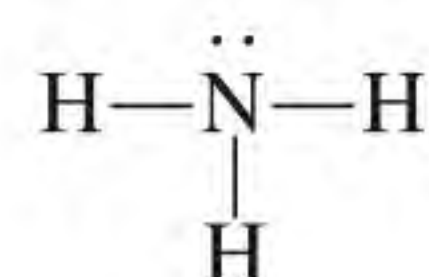
Como o modelo RPECV trata as ligações duplas como se fossem ligações simples, a molécula de $SO_2$ pode ser vista tendo três pares de elétrons no átomo central de S. Destes, dois são pares ligantes e um é um par isolado. Consultando a Tabela 10.1, concluímos que o arranjo global dos três pares de elétrons é triangular plano. No entanto, como um dos pares de elétrons é não ligante, a molécula de $SO_2$ apresenta forma "angular" (ou em V).

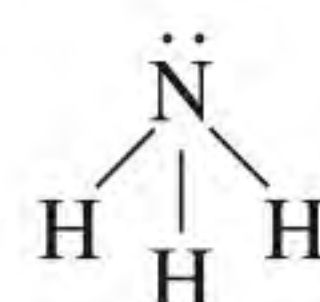
$SO_2$

Como a repulsão par isolado-par ligante é maior que a repulsão par ligante-par ligante, as duas ligações enxofre-oxigênio aproximam-se ligeiramente e o ângulo OSO fica menor que 120°.

### $AB_3E$: amônia ($NH_3$)

A molécula de amônia possui três pares ligantes e um par isolado:

H—N̈—H
  |
  H

Conforme a Tabela 10.1, o arranjo global de quatro pares de elétrons é tetraédrico. Mas, como na molécula de $NH_3$ um dos pares de elétrons é um par isolado, a geometria resultante para a molécula de $NH_3$ é em pirâmide trigonal (assim chamada porque é semelhante a uma pirâmide, com o átomo N no seu vértice). Como o par isolado repele mais fortemente os pares de ligantes do que estes se repelem entre si, os três pares ligantes NH aproximam-se uns dos outros:

N̈
H H H

Como consequência, o ângulo HNH na molécula de amônia é menor que o ângulo tetraédrico ideal de 109,5° (Figura 10.1).

### $AB_2E_2$: água ($H_2O$)

Uma molécula de água contém dois pares de elétrons ligantes e dois pares isolados:

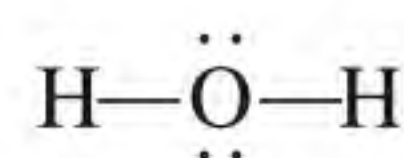
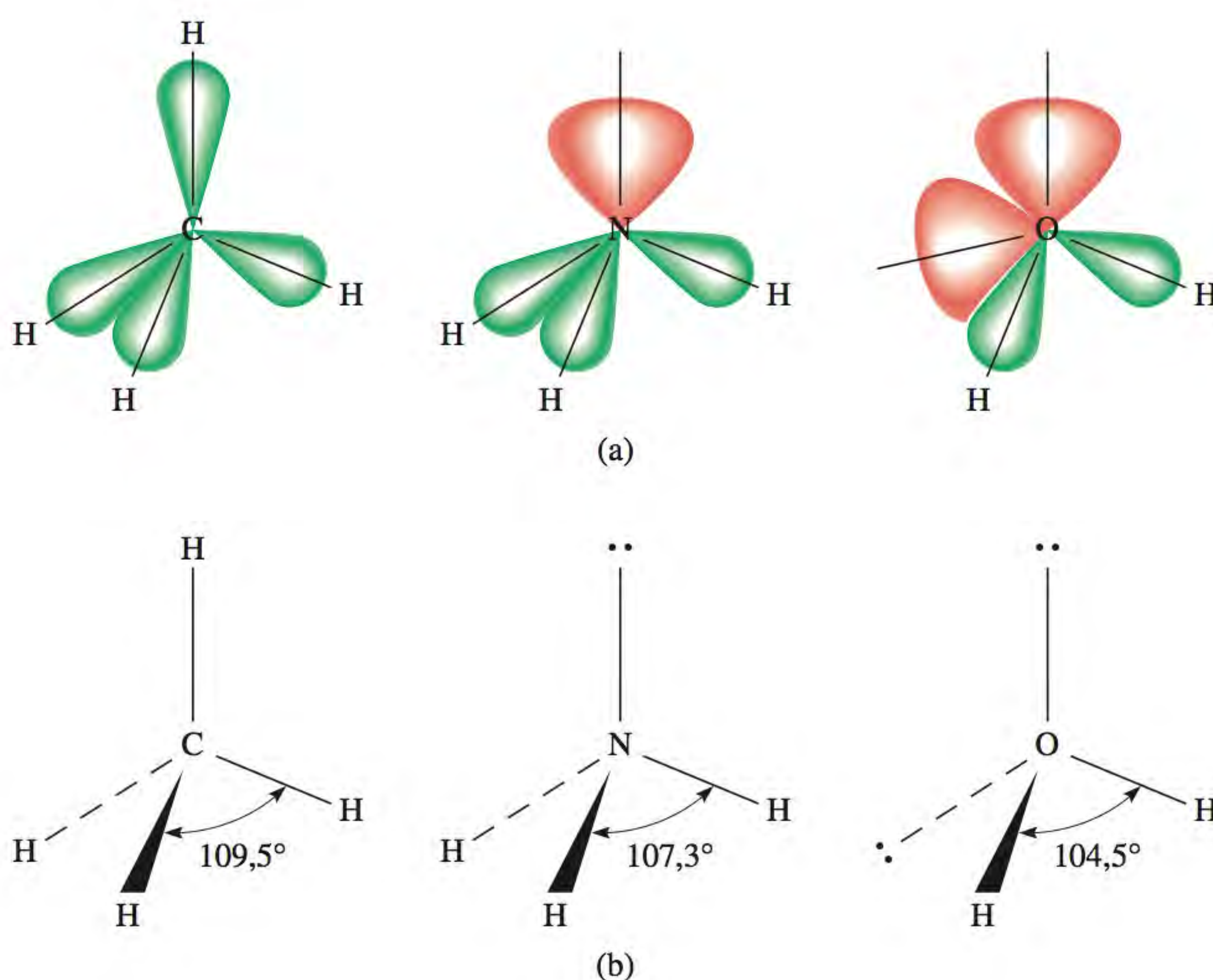
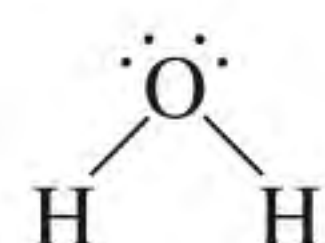
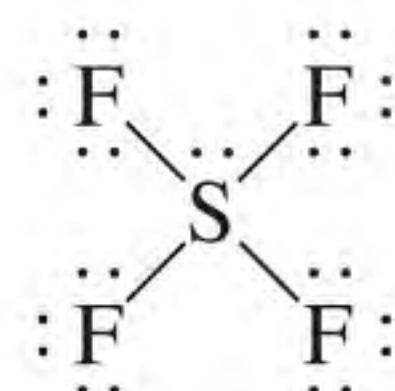
H—Ö—H (com dois pares isolados no O)

O arranjo espacial global dos quatro pares de elétrons da molécula de água é tetraédrico, tal como na amônia. Ao contrário da amônia, a água possui dois pares isolados no átomo central de O. Estes pares isolados tendem a afastar-se tanto quanto possível um do outro. Consequentemente, os dois pares ligantes O—H



**Figura 10.1** (a) Tamanhos relativos dos pares ligantes e dos pares não ligantes em $CH_4$, $NH_3$ e $H_2O$. (b) Ângulos de ligação em $CH_4$, $NH_3$ e $H_2O$. Note que as linhas tracejadas representam ligações atrás do plano do papel, as linhas em forma de cunha representam ligações à frente do plano do papel e as linhas contínuas representam ligações no plano do papel.

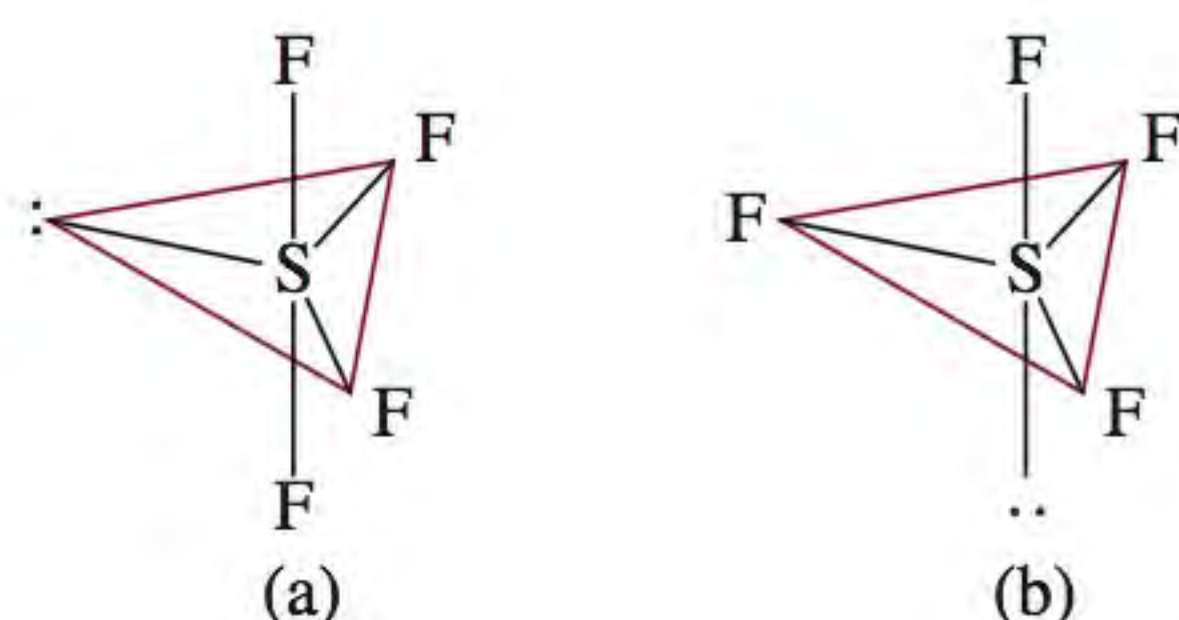
aproximam-se e podemos prever um maior desvio do ângulo tetraédrico ideal do que no caso do $NH_3$. Conforme a Figura 10.1, o ângulo HOH é de 104,5°. A geometria de $H_2O$ é angular (ou em forma de V):

```
  ..
  O
 / \
H   H
```

### $AB_4E$: tetrafluoreto de enxofre ($SF_4$)

A estrutura de Lewis de $SF_4$ é:

```
 ..     ..
:F      F:
 ..\ .. /..
    S
 ../  \..
:F      F:
 ..     ..
```

O átomo central de enxofre possui cinco pares de elétrons cujo arranjo espacial, de acordo com a Tabela 10.1, é bipiramidal trigonal. Contudo, na molécula de $SF_4$ um destes pares de elétrons é um par isolado, de modo que a molécula deve ter uma das seguintes geometrias:

(a) (b)

SF$_4$

Em (a), o par isolado ocupa uma posição equatorial, e em (b), uma posição axial. A posição axial tem três pares vizinhos a 90° e um a 180°, enquanto a posição equatorial tem dois pares vizinhos a 90° e outros dois a 120°. A repulsão é menor em (a) e esta é de fato a estrutura que se observa experimentalmente. Esta estrutura também é, por vezes, considerada um tetraedro distorcido (ou uma gangorra, se a observarmos após uma rotação de 90° para a direita). Os ângulos entre o S e cada um dos átomos de F axiais são de 173° e os ângulos entre o S e os átomos de F equatoriais são de 102°.

A Tabela 10.2 mostra as geometrias de moléculas simples em que o átomo central possui um ou mais pares isolados, incluindo algumas moléculas que não discutimos.

## Geometria de moléculas com mais de um átomo central

Até aqui discutimos apenas a geometria de moléculas com um único átomo central. Na maior parte dos casos, é difícil definir a geometria global de moléculas que possuam mais de um átomo central. Muitas vezes, só conseguimos descrever a forma da molécula em torno de cada um dos seus átomos centrais. Consideremos, por exemplo, a molécula de metanol, $CH_3OH$, cuja estrutura de Lewis é:

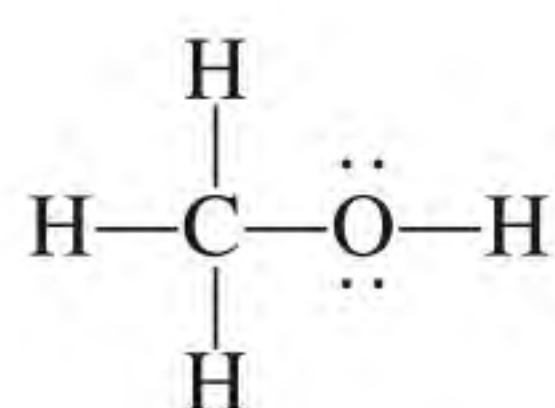
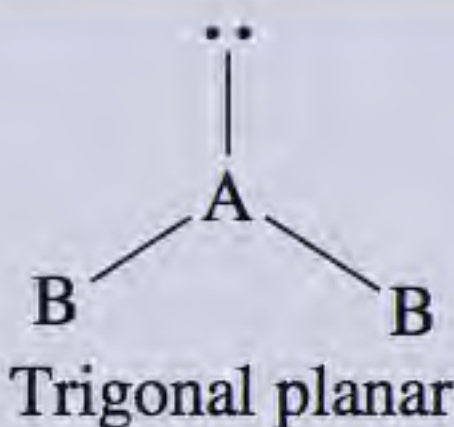
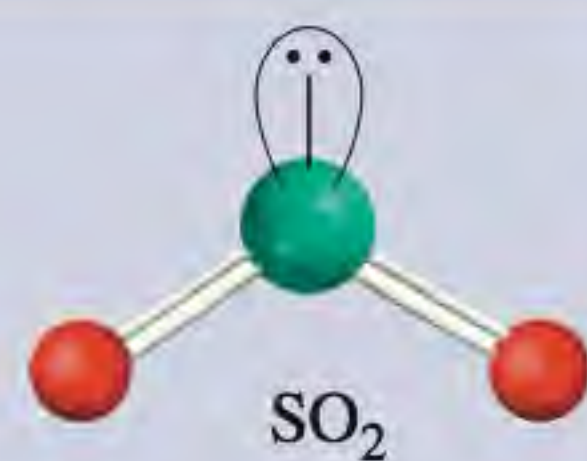
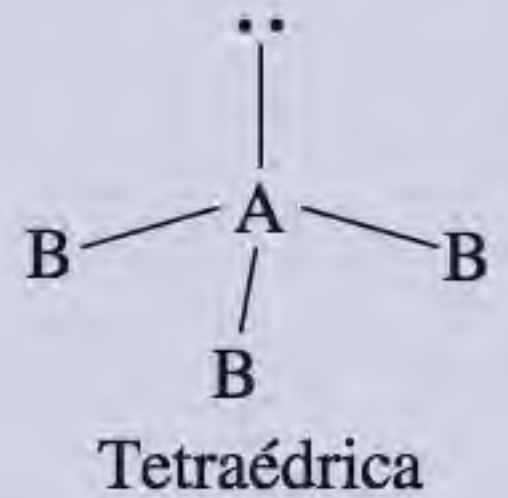
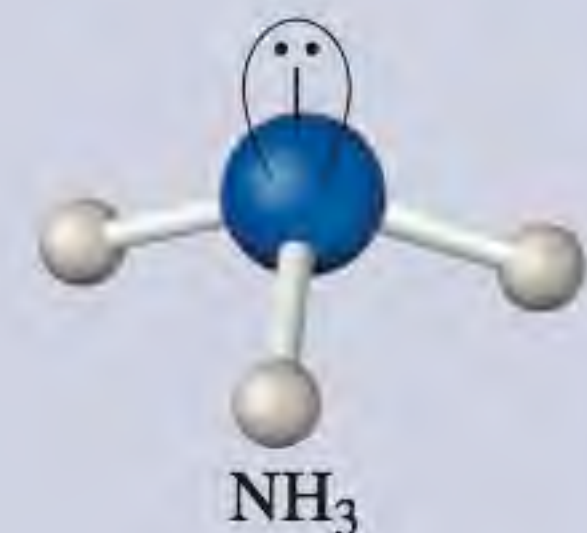
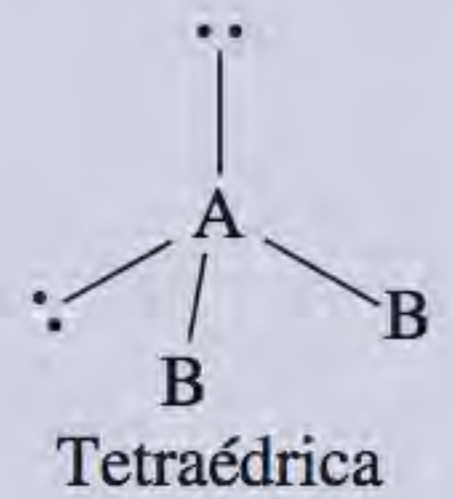
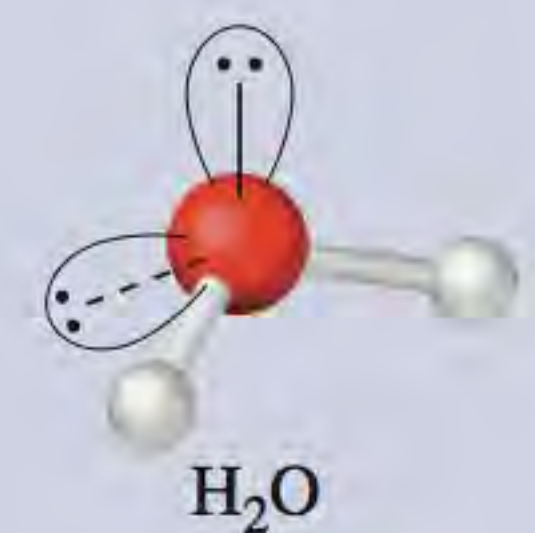
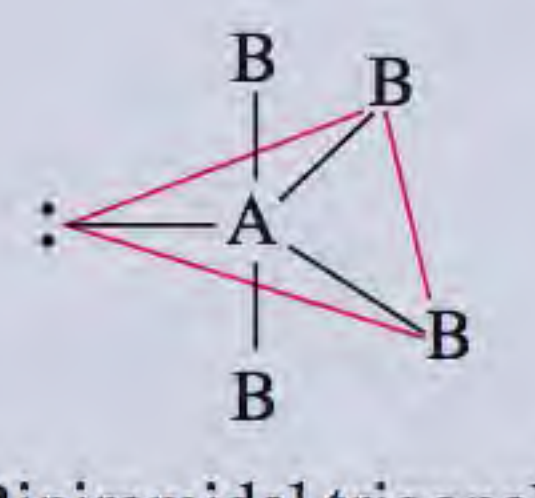
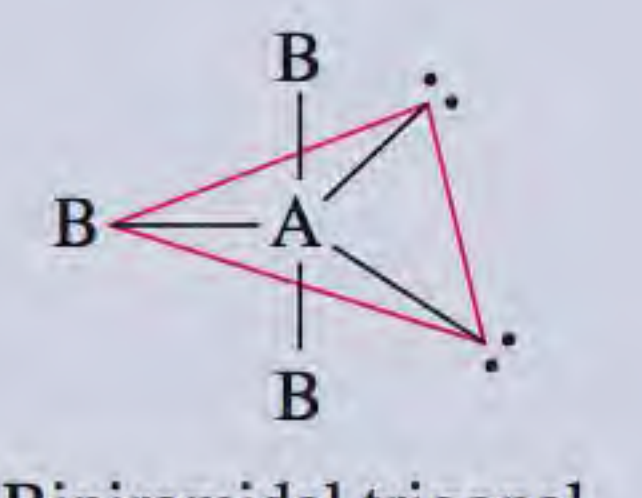
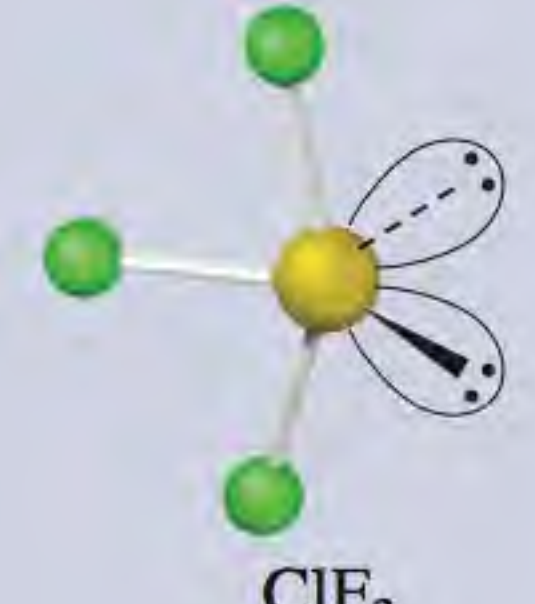
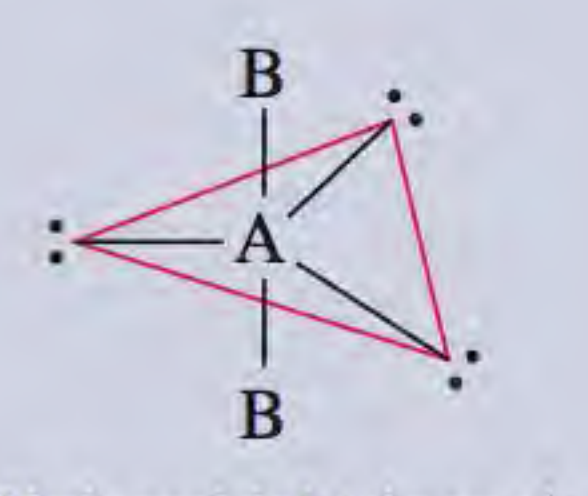
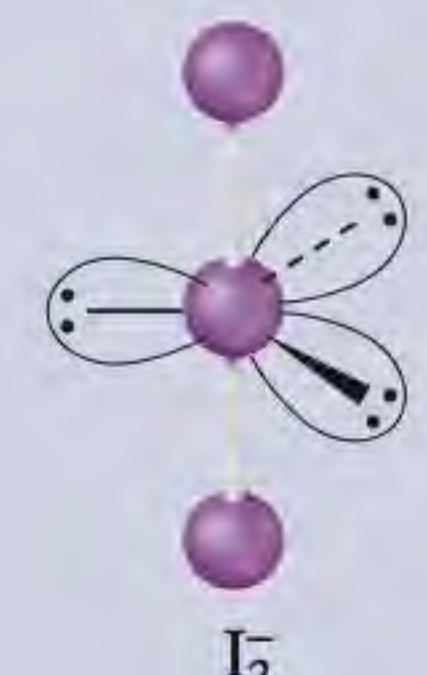
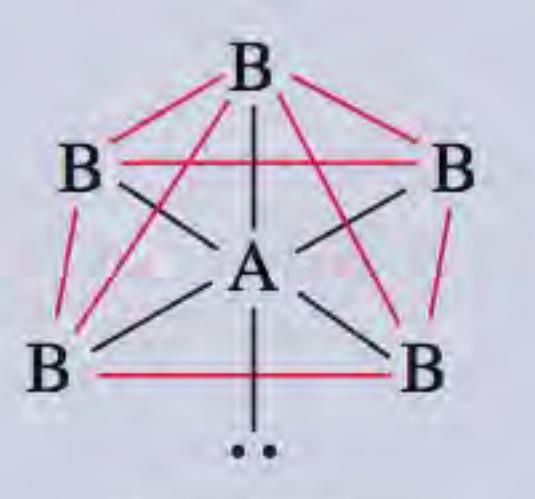
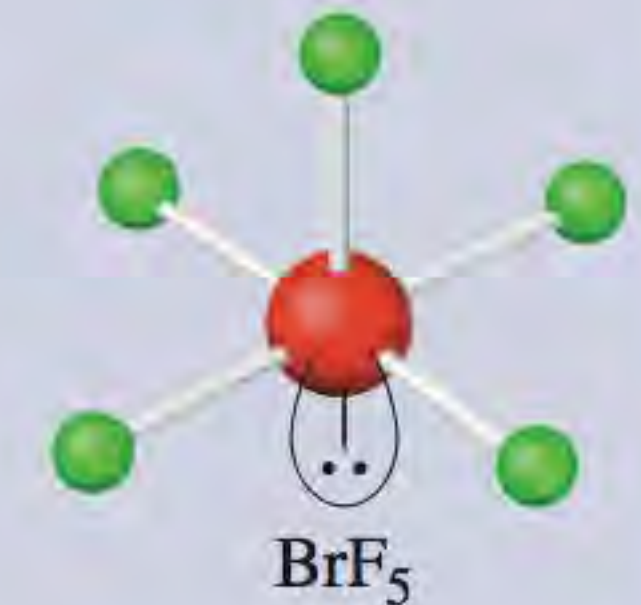
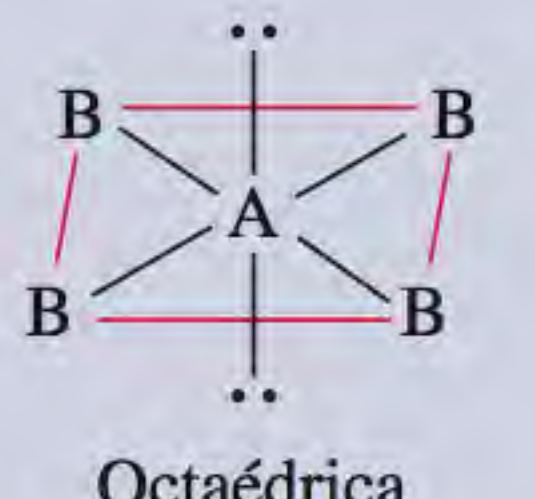
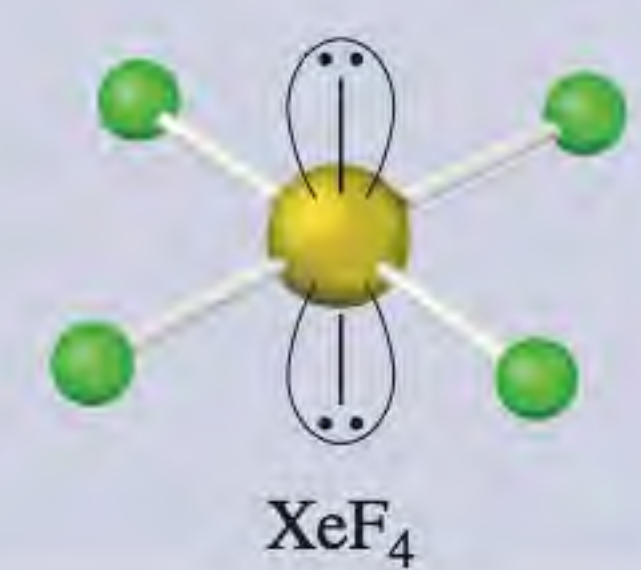
```
    H
    |   ..
H—C—O—H
    |   ..
    H
```

Os dois átomos centrais (ou não terminais) no metanol são C e O. Podemos afirmar que os três pares CH e o par CO, todos pares ligantes, estão tetraedricamente dispostos em torno do átomo C. Os ângulos HCH e OCH são de cerca de 109°. O átomo de O é equivalente ao que existe na molécula de água pois tam-

**Tabela 10.2** Geometria de moléculas e íons simples em que o átomo central tem um ou mais pares isolados

| Tipo de molécula | Número total de pares de elétrons | Número de pares ligantes | Número de pares isolados | Distribuição espacial dos pares de elétrons* | Geometria molecular | Exemplos |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $AB_2E$ | 3 | 2 | 1 | Trigonal planar | Angular | $SO_2$ |
| $AB_3E$ | 4 | 3 | 1 | Tetraédrica | Piramidal trigonal | $NH_3$ |
| $AB_2E_2$ | 4 | 2 | 2 | Tetraédrica | Angular | $H_2O$ |
| $AB_4E$ | 5 | 4 | 1 | Bipiramidal trigonal | Tetraédrica distorcida (ou gangorra) | $SF_4$ |
| $AB_3E_2$ | 5 | 3 | 2 | Bipiramidal trigonal | Em formato de T | $ClF_3$ |
| $AB_2E_3$ | 5 | 2 | 3 | Bipiramidal trigonal | Linear | $I_3^-$ |
| $AB_5E$ | 6 | 5 | 1 | Octaédrica | Piramidal quadrada | $BrF_5$ |
| $AB_4E_2$ | 6 | 4 | 2 | Octaédrica | Quadrado planar | $XeF_4$ |

* As linhas tracejadas são utilizadas para mostrar as formas gerais, e não as ligações.

bém possui dois pares isolados e dois pares ligantes. Assim, a parte HOC da molécula é angular e o ângulo HOC é aproximadamente igual a 105° (Figura 10.2).

**Figura 10.2** Geometria de $CH_3OH$.

## Regras de aplicação do modelo RPECV

Depois de estudar as geometrias das moléculas divididas em duas categorias (átomo central com e sem pares isolados), vamos considerar agora algumas regras úteis para a aplicação do modelo RPECV a todos os tipos de moléculas:

1. Escreva a estrutura de Lewis da molécula, considerando apenas os pares de elétrons em torno do átomo central (ou seja, do átomo que está ligado a mais de um átomo).
2. Conte o número de elétrons ao redor do átomo central (pares ligantes e pares isolados). Trate as duplas e triplas ligações como se fossem ligações simples. Consulte a Tabela 10.1 para prever o arranjo espacial dos pares de elétrons.
3. Utilize as Tabelas 10.1 e 10.2 para prever a geometria da molécula.
4. Ao prever ângulos de ligação, note que a repulsão entre um par isolado e outro par isolado ou entre um par isolado e um par ligante é maior que a repulsão entre dois pares ligantes. Lembre-se de que, em geral, não é fácil prever com precisão os valores dos ângulos de ligação quando o átomo central possui um ou mais pares isolados.

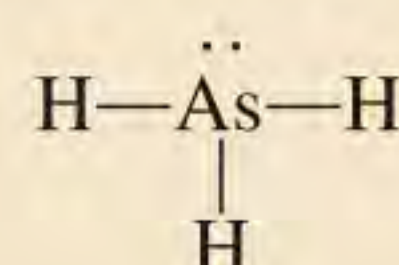
O modelo RPECV permite prever com alguma segurança as geometrias de inúmeras estruturas moleculares. Os químicos recorrem ao modelo RPECV pela sua simplicidade. Embora existam alguns questionamentos teóricos sobre o fato da "repulsão entre pares de elétrons" ser o que realmente determina a geometria das moléculas, pode-se afirmar que esta hipótese conduz a previsões úteis e confiáveis. Neste nível de estudo da química, não precisamos exigir mais. O Exemplo 10.1 ilustra a aplicação do modelo RPECV.

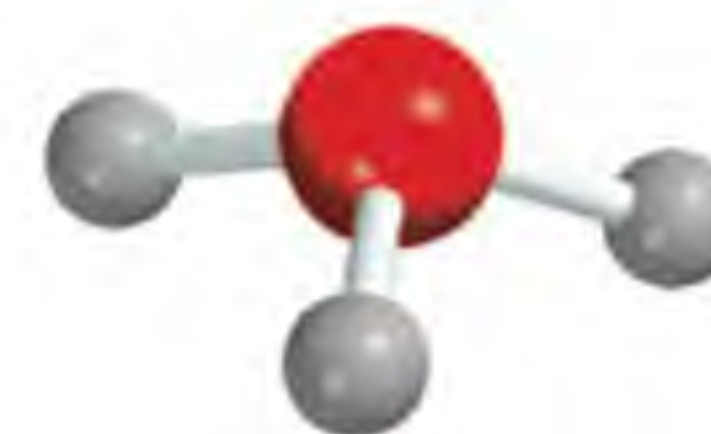
## Exemplo 10.1

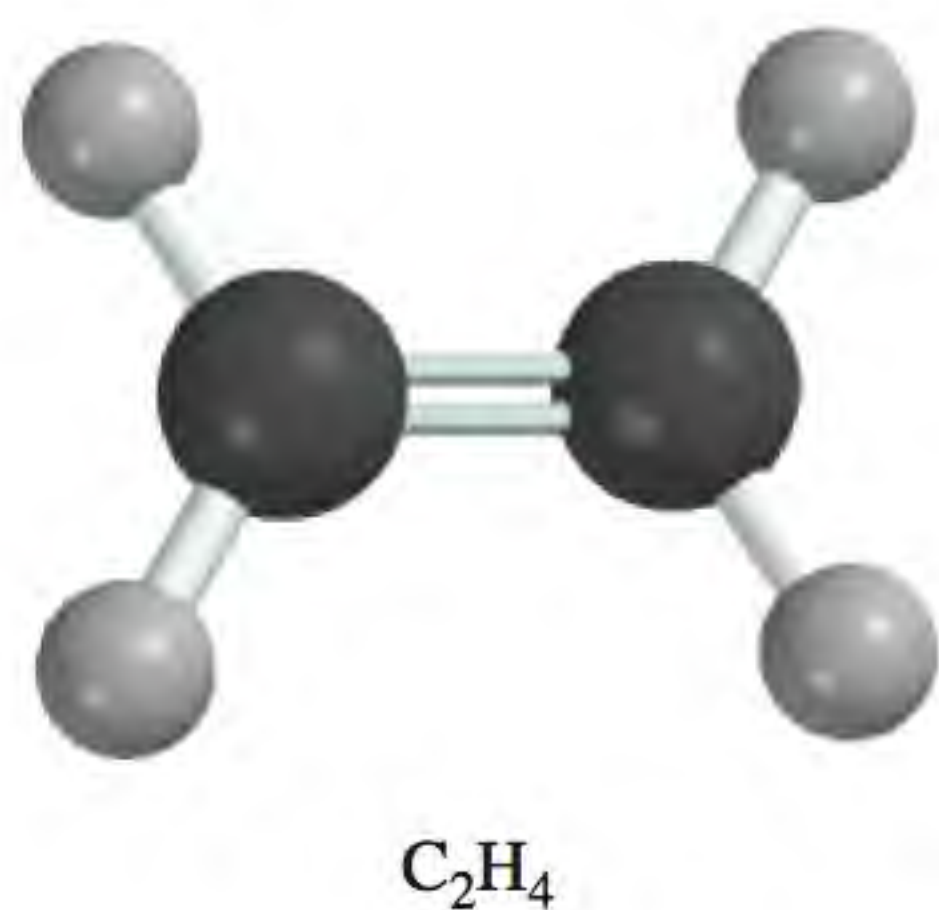
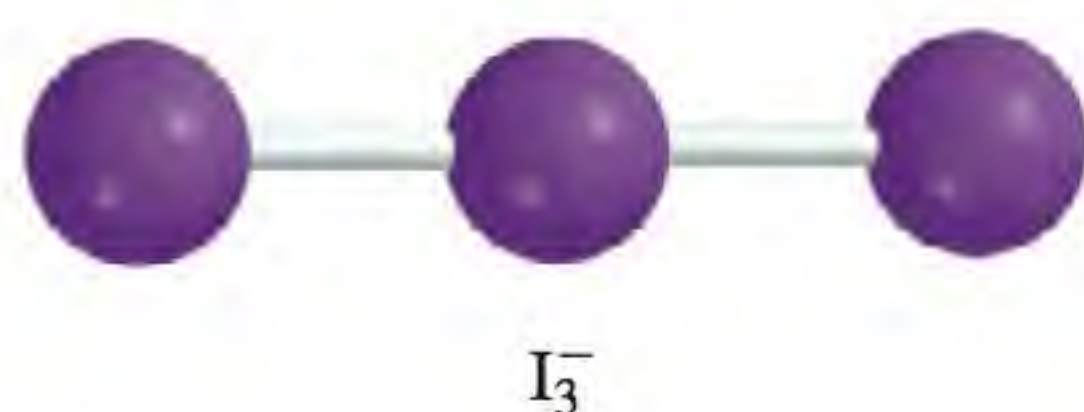
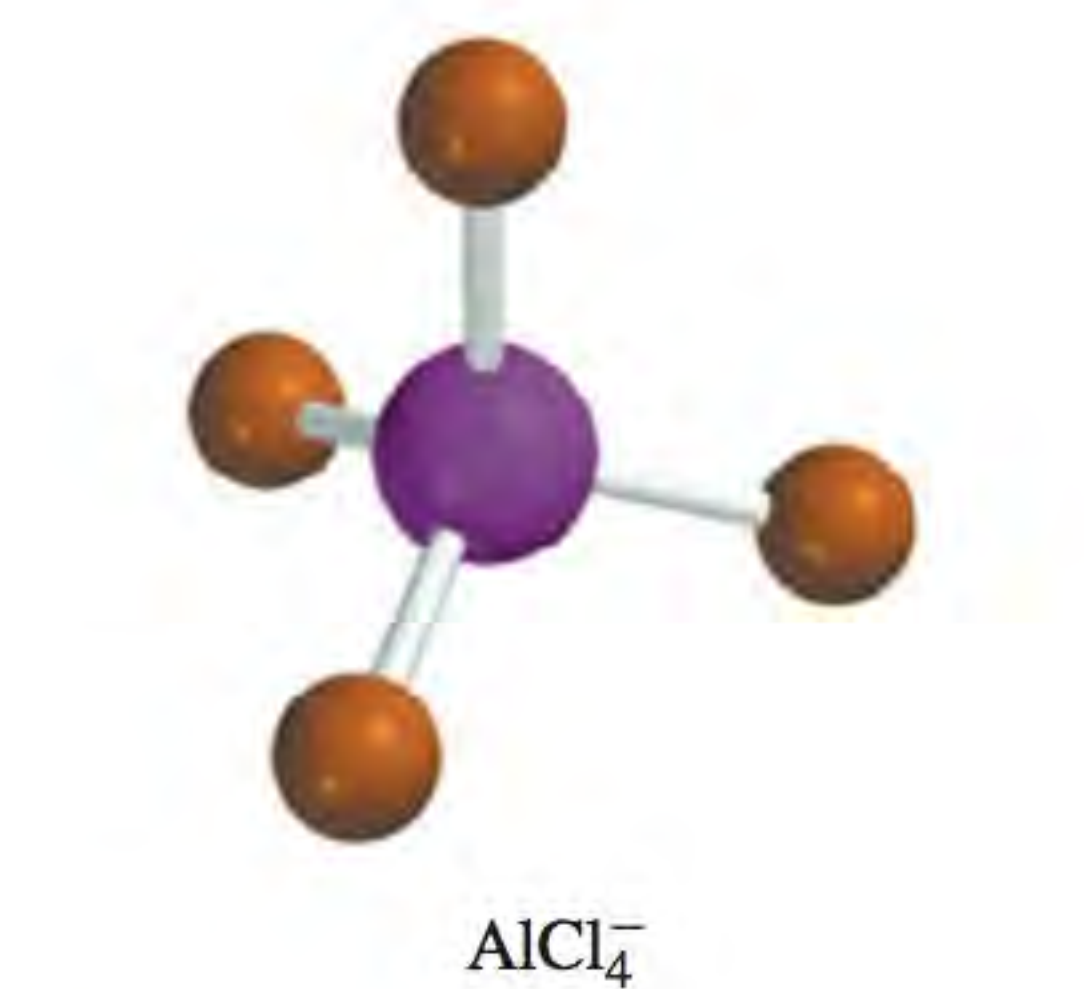
Utilize o modelo RPECV para prever a geometria das seguintes moléculas e íons: (a) $AsH_3$, (b) $OF_2$, (c) $AlCl_4^-$, (d) $I_3^-$, (e) $C_2H_4$.

***Estratégia*** A sequência de etapas para determinar uma geometria molecular é:

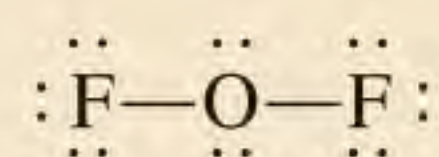
Desenhar a estrutura de Lewis ⟶ Determinar a distribuição espacial dos pares de elétrons ⟶ Determinar a distribuição espacial dos pares ligantes ⟶ Determinar a geometria com base nos pares ligantes

***Resolução*** (a) A estrutura de Lewis do $AsH_3$ é:

```
    ..
H—As—H
   |
   H
```

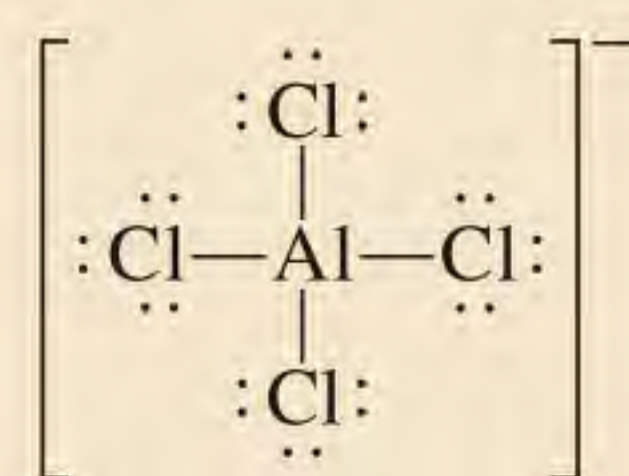
Há quatro pares de elétrons em torno do átomo central, logo, a sua distribuição espacial é tetraédrica (ver Tabela 10.1). Lembre-se de que a geometria de uma molécula é determinada apenas pela distribuição espacial dos átomos (de As e H, neste caso). Portanto, removendo o par isolado, ficamos com três pares ligantes e uma geometria piramidal trigonal, tal como em $NH_3$. Embora não possamos prever com exatidão o ângulo HAsH, sabemos que ele é menor que 109,5°, porque a repulsão entre os pares ligantes das ligações As—H e o par isolado em As é maior que a repulsão entre os pares ligantes.

$AsH_3$

$OF_2$

(*Continua*)

(*Continuação*)

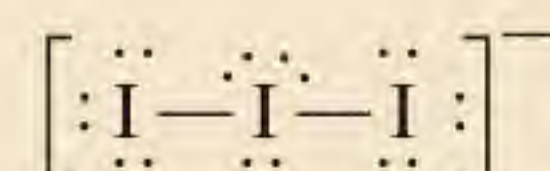
(b) A estrutura de Lewis de $OF_2$ é

$$:\ddot{\underset{..}{F}}-\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{F}}:$$

Há quatro pares de elétrons em torno do átomo central, logo, a sua distribuição espacial é tetraédrica (ver Tabela 10.1). Lembre-se de que a geometria de uma molécula é determinada apenas pela distribuição espacial dos átomos (de O e de F, neste caso). Portanto, removendo os dois pares isolados, ficamos com dois pares ligantes e uma geometria angular, tal como na $H_2O$. Embora não possamos prever com exatidão o ângulo FOF, sabemos que ele deve ser menor que 109,5°, porque a repulsão entre os pares ligantes das ligações O—F e os pares isolados em O é maior que a repulsão entre os pares ligantes.

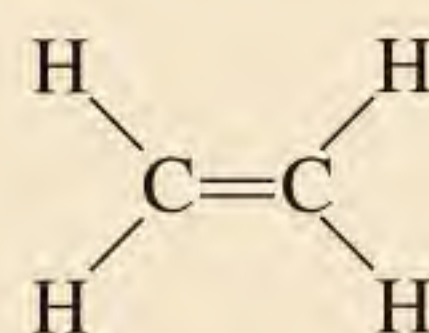
(c) A estrutura de Lewis de $AlCl_4^-$ é

$$\left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{\underset{}{Cl}}: & \\ & | & \\ :\ddot{\underset{..}{Cl}}- & Al & -\ddot{\underset{..}{Cl}}: \\ & | & \\ & :\underset{..}{Cl}: & \end{array}\right]^-$$

Há quatro pares de elétrons em torno do átomo central, logo, a sua distribuição espacial é tetraédrica. Uma vez que não há pares isolados no átomo central, esta deverá ser também a distribuição espacial dos pares ligantes. Assim, $AlCl_4^-$ tem uma geometria tetraédrica com todos os ângulos ClAlCl iguais a 109,5°.

(d) A estrutura de Lewis de $I_3^-$ é

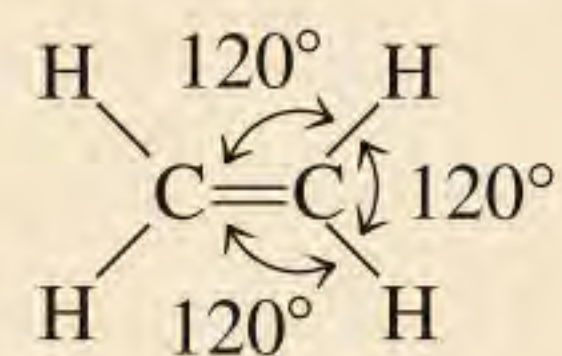
$$\left[:\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}:\right]^-$$

Há cinco pares de elétrons em torno do átomo central de I, logo, a sua distribuição espacial é bipiramidal trigonal. Dos cinco pares de elétrons, três são pares isolados e dois são pares ligantes. Lembre-se de que os pares isolados ocupam preferencialmente as posições equatoriais em uma bipirâmide trigonal (ver Tabela 10.2). Portanto, removendo os pares isolados, ficamos com uma geometria linear para $I_3^-$, isto é, com os três átomos de I em uma linha reta.

(e) A estrutura de Lewis de $C_2H_4$ é

H H
C=C
H H

No modelo RPECV, a ligação C=C é tratada como se fosse uma ligação simples. Como há três pares de elétrons ao redor de cada átomo de C e não há pares isolados, a distribuição espacial dos três pares ligantes em torno de cada átomo de C deverá ser trigonal planar como em $BF_3$, discutido anteriormente. Assim, prevê-se que os ângulos de ligação em $C_2H_4$ sejam todos de 120°.

H 120° H
C=C 120°
H 120° H

$AlCl_4^-$

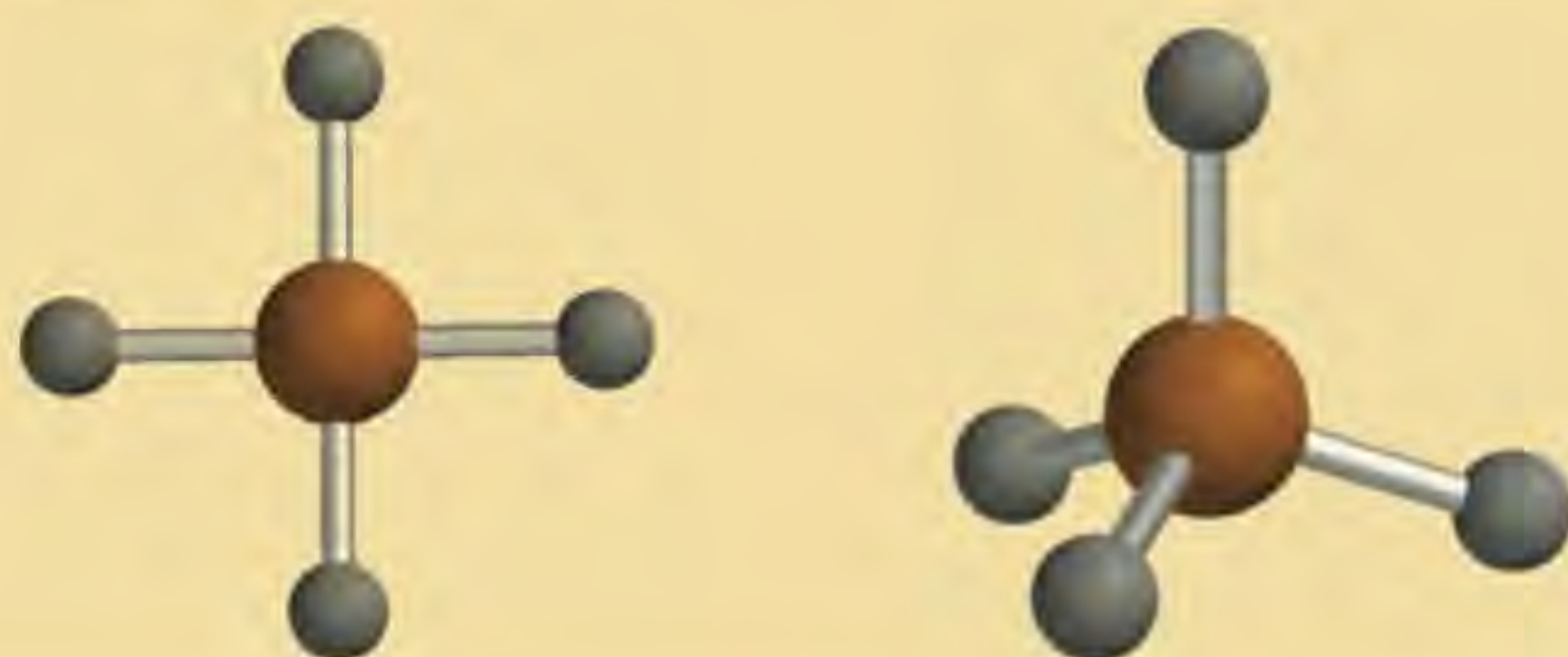
$I_3^-$

$C_2H_4$

***Comentário*** (1) O íon $I_3^-$ é uma das poucas estruturas em que o ângulo de ligação (180°) pode ser previsto com precisão apesar de o átomo central possuir pares ligantes. (2) Em $C_2H_4$, os seis átomos ficam no mesmo plano. O modelo RPECV não prevê a geometria plana global, mas veremos mais adiante por que a molécula é plana. Na verdade, os ângulos são próximos, mas não iguais, a 120° porque as ligações não são todas equivalentes entre si.

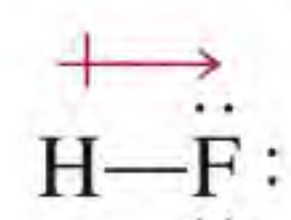
Problemas semelhantes: 10.7, 10.8, 10.9.

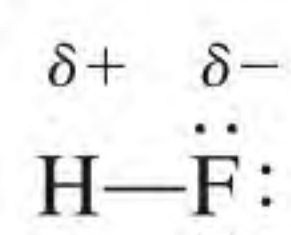
***Exercício*** Utilize o modelo RPECV para prever a geometria de (a) $SiBr_4$, (b) $CS_2$ e (c) $NO_3^-$.

### Revisão de conceitos

Qual das seguintes geometrias promove maior estabilidade para o hidreto de estanho(IV) ($SnH_4$)?

## 10.2 Momentos de dipolo

Na Seção 9.5 aprendemos que o fluoreto de hidrogênio é um composto covalente com uma ligação polar. Há um deslocamento da densidade eletrônica do H para o F por este ser mais eletronegativo do que o átomo de H (ver Figura 9.4). A direção do deslocamento da densidade eletrônica é representada por uma seta cruzada (⟼) sobre a estrutura de Lewis. Por exemplo,

$$\overset{\longmapsto}{\text{H—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\text{:}}$$

A consequente separação de cargas pode ser representada por

$$\overset{\delta+\quad\delta-}{\text{H—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\text{:}}$$

onde δ (delta) significa uma carga parcial. A separação de cargas pode ser confirmada em um campo elétrico (Figura 10.3). Quando se liga o campo, as moléculas de HF orientam os seus centros de carga negativa na direção da placa positiva e os seus centros de carga positiva na direção da placa negativa. Este alinhamento das moléculas pode ser detectado experimentalmente.

Uma medida quantitativa da polaridade de uma ligação é o seu ***momento de dipolo*** ($\mu$), definido como o *produto da carga Q pela distância r entre as cargas:*

$$\mu = Q \times r \qquad (10.1)$$

(a) (b)

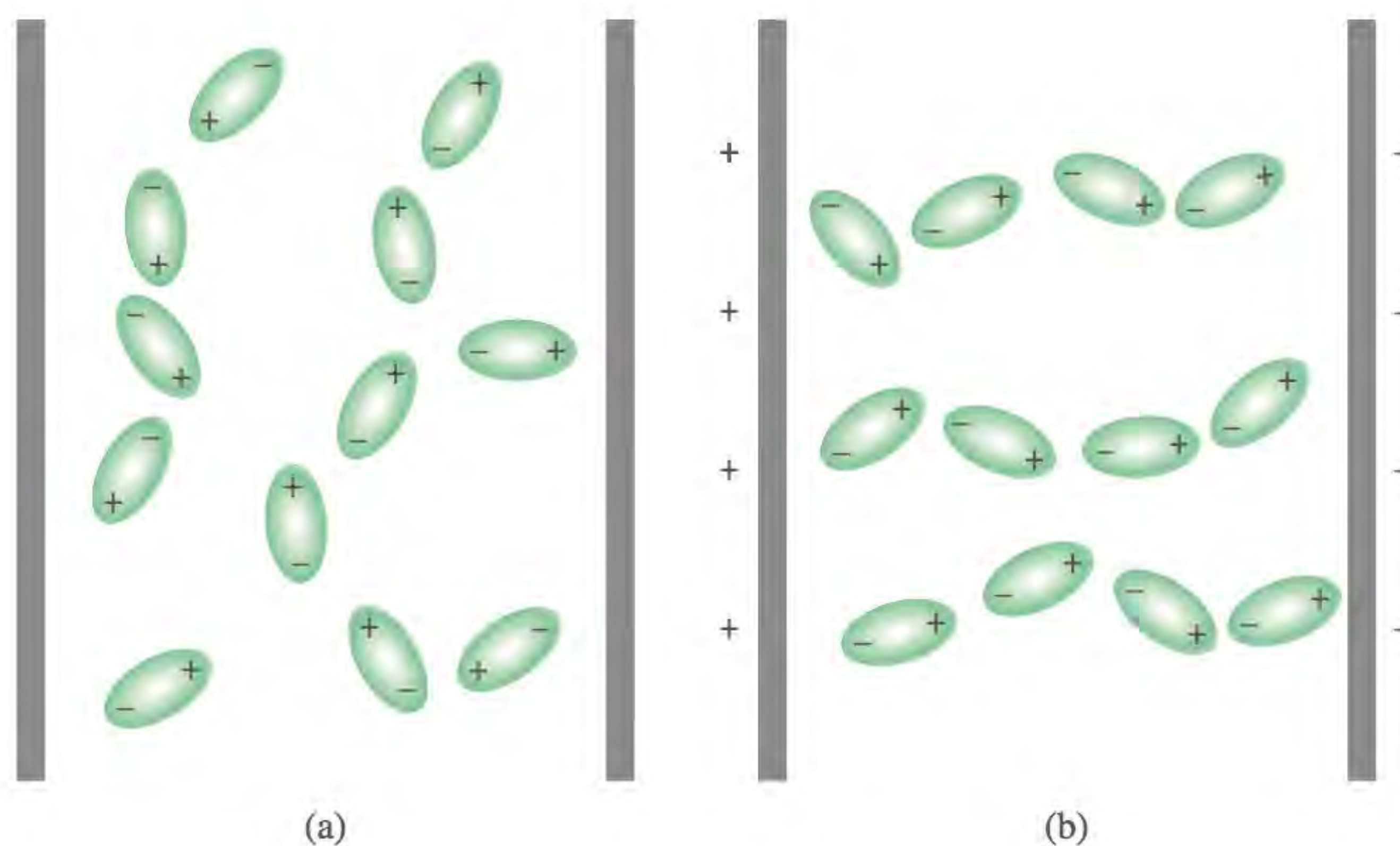



**Figura 10.3** Comportamento de moléculas polares (a) na ausência e (b) na presença de um campo elétrico externo. As moléculas apolares não são afetadas por um campo elétrico.

Em uma molécula diatômica como HF, a carga Q é igual, em módulo, a $\delta+$ e $\delta-$.

Para manter a neutralidade elétrica, as cargas em ambas as extremidades de uma molécula diatômica eletricamente neutra têm de ser iguais em magnitude e de sinais contrários. Contudo, na Equação (10.1), $Q$ refere-se apenas ao módulo da carga e não ao seu sinal, de modo que $\mu$ é sempre positivo. Os momentos de dipolo são sempre expressos em unidades debye (D), assim chamadas em homenagem a Peter Debye[1]. O fator de conversão é

$$1\ \text{D} = 3{,}336 \times 10^{-30}\ \text{C m}$$

onde C representa coulomb e m, metro.

Animação Polaridade molecular

Animação Influência da forma na polaridade

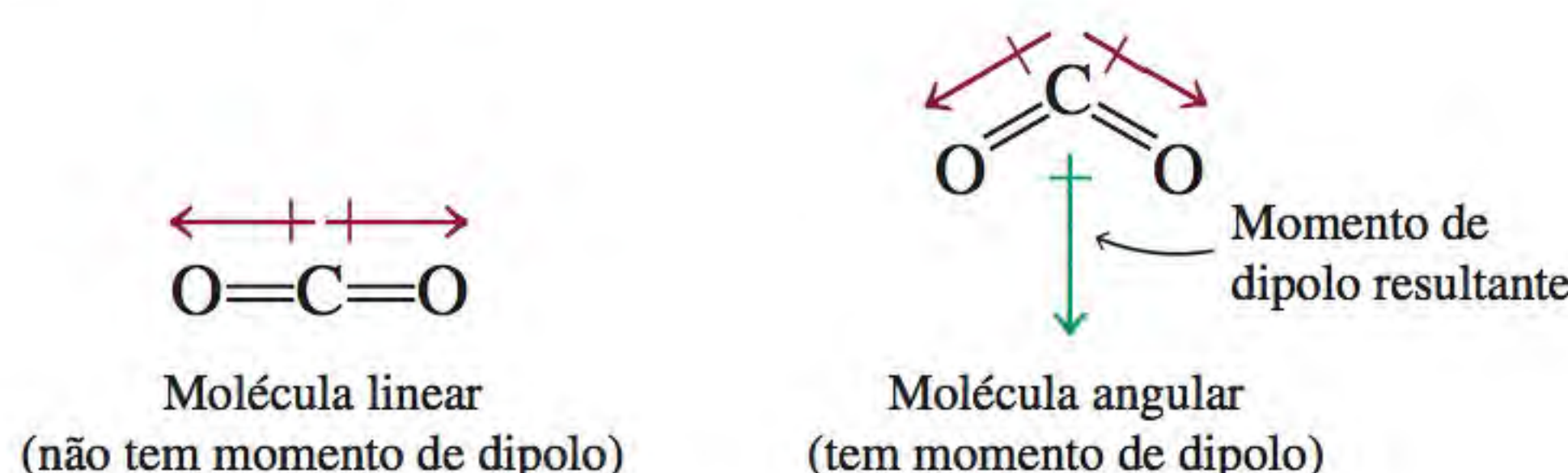
As moléculas diatômicas que contêm átomos de elementos *diferentes* (por exemplo, HCl, CO e NO) *têm momentos de dipolo* e são chamadas de ***moléculas polares***. As moléculas diatômicas que contêm átomos do *mesmo* elemento (por exemplo, $H_2$, $F_2$ e $O_2$) são exemplos de ***moléculas apolares*** porque *não têm momentos de dipolo*. Para uma molécula constituída por três ou mais átomos, a existência ou não de momento de dipolo depende não só da polaridade das ligações, mas também da geometria molecular. Mesmo que existam ligações polares, não é obrigatório que a molécula possua momento de dipolo. O dióxido de carbono ($CO_2$), por exemplo, é uma molécula triatômica, de modo que a sua geometria é linear ou angular:

Cada ligação carbono-oxigênio é polar, com a densidade eletrônica deslocada para o átomo de oxigênio mais eletronegativo. Contudo, a geometria linear da molécula faz os momentos das duas ligações se anularem.

O=C=O

Molécula linear (não tem momento de dipolo)

Momento de dipolo resultante

Molécula angular (tem momento de dipolo)

As setas mostram o deslocamento da nuvem eletrônica do átomo menos eletronegativo de carbono para o átomo mais eletronegativo de oxigênio. Em ambos os casos, o momento de dipolo da molécula é o resultado da composição dos *dois momentos de ligação*, isto é, os momentos de *dipolo* individuais das ligações polares C=O. O momento de dipolo de uma ligação é uma *grandeza vetorial*, isto é, ela possui um módulo e uma direção. Assim, o momento de dipolo determinado experimentalmente para uma molécula é igual à soma vetorial dos momentos das ligações. Em $CO_2$, os dois momentos de dipolo das ligações são iguais em módulo e, uma vez que em uma molécula de $CO_2$ linear eles apontam em direções opostas, a sua soma ou o momento de dipolo resultante será zero. Por outro lado, se a molécula de $CO_2$ tiver uma geometria angular, os dois momentos das ligações reforçam-se parcialmente, de modo que a molécula terá momento de dipolo. Verifica-se experimentalmente que a molécula de dióxido de carbono não tem momento de dipolo. Logo, concluímos que a molécula de dióxido de carbono é linear. A natureza linear da molécula de dióxido de carbono foi confirmada por outras medidas experimentais.

O modelo RPECV prevê que a molécula $CO_2$ é linear.

Consideremos agora as moléculas de $NH_3$ e de $NF_3$ representadas na Figura 10.4. Em ambos os casos, o átomo central de N possui um par isolado cujo "momento de dipolo de ligação" aponta na direção oposta a de N. Sabemos a partir da Figura 9.5 que N é mais eletronegativo que o H e que o F é mais eletronegativo que N. Então, o deslocamento da densidade eletrônica em $NH_3$ verifica-se na direção de N, o que vai contribuir para um maior momento de dipolo da molécula. Já os momentos das ligações NF estão em direção oposta a N e, no seu conjunto, sobrepõem-se à contribuição do par isolado para o momento de dipolo. Deste modo, o momento de dipolo resultante em $NH_3$ é maior que em $NF_3$.

[1] Peter Joseph William Debye (1884-1966). Físico e químico americano de origem holandesa. Debye contribuiu significativamente para o estudo da estrutura molecular, da química dos polímeros, da análise por raios X e das soluções eletrolíticas. Foi-lhe atribuído o prêmio Nobel de Química em 1936.

Momento de dipolo resultante = 1,46 D

Momento de dipolo resultante = 0,24 D

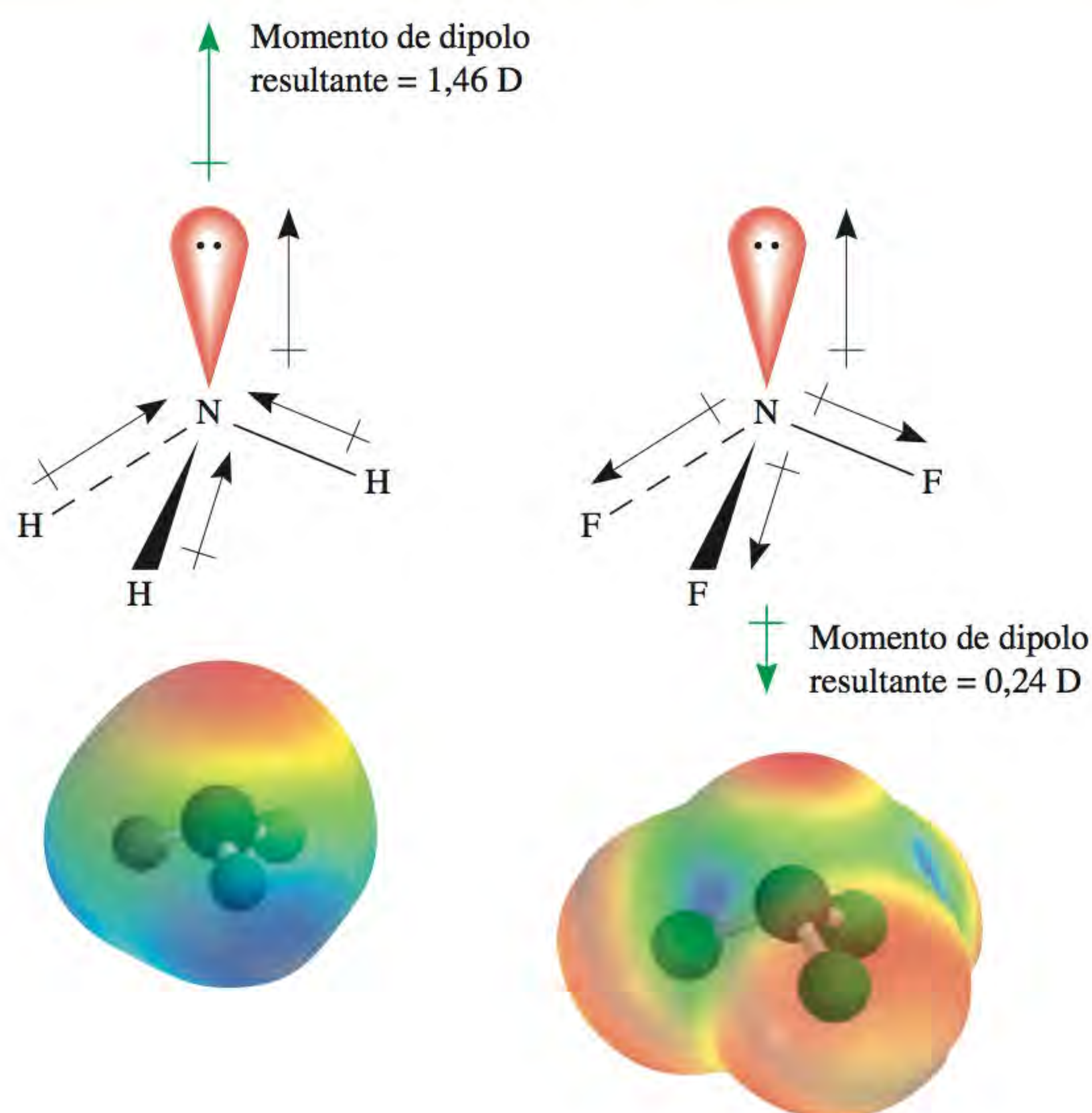
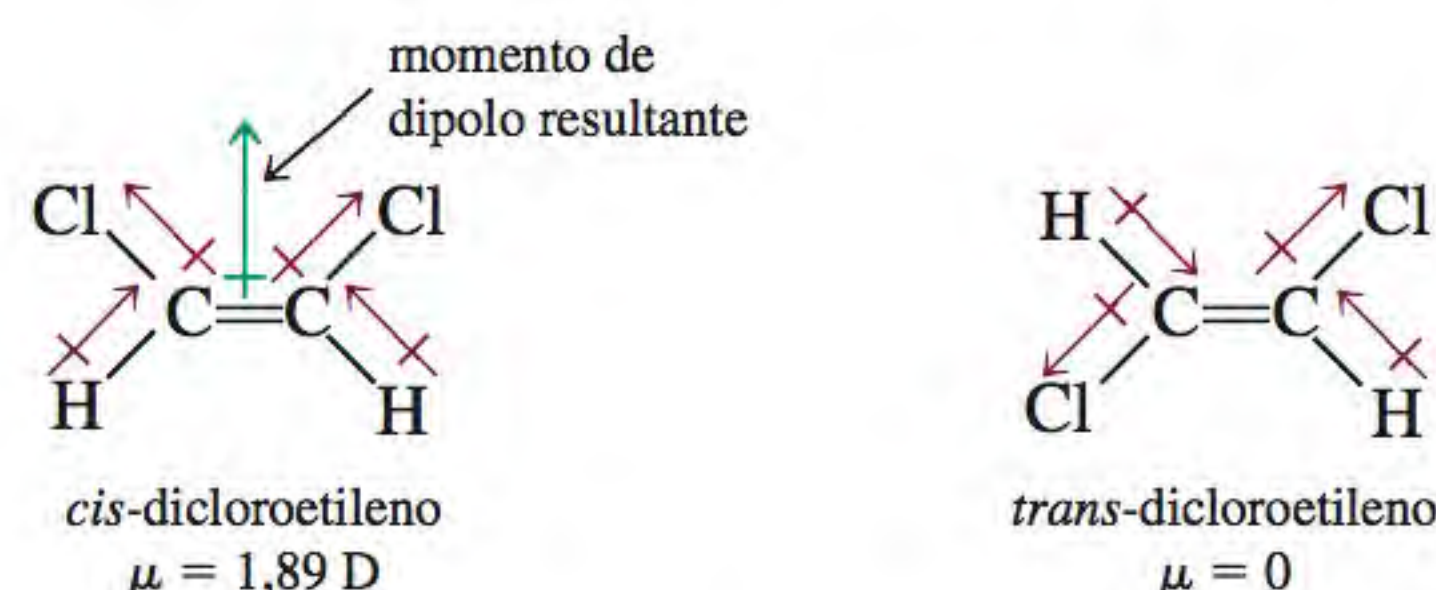



**Figura 10.4** Momentos de dipolo de ligações químicas e momentos de dipolo resultantes nas moléculas de $NH_3$ e $NF_3$. Os mapas de potencial eletrostático mostram a distribuição da nuvem eletrônica nestas moléculas.

Os momentos de dipolo podem ser utilizados para distinguir entre moléculas que tenham a mesma fórmula mas diferentes estruturas. Por exemplo, as duas moléculas seguintes existem, têm a mesma fórmula molecular ($C_2H_2Cl_2$) e o mesmo número e tipo de ligações, mas diferentes estruturas moleculares:

momento de dipolo resultante

*cis*-dicloroetileno
$\mu$ = 1,89 D

*trans*-dicloroetileno
$\mu$ = 0

Como a molécula de *cis*-dicloroetileno é polar e a de *trans*-dicloroetileno não, podemos distingui-las facilmente medindo os seus momentos de dipolo. Além disso, como veremos no próximo capítulo, as forças intermoleculares são parcialmente determinadas pelos momentos de dipolo das moléculas. Na Tabela 10.3 são apresentados os momentos de dipolo de algumas moléculas polares.

O Exemplo 10.2 mostra como podemos prever o momento de dipolo de uma molécula a partir do conhecimento da sua geometria.

No *cis*-dicloroetileno (topo), os momentos de dipolo reforçam-se um ao outro e a molécula é polar. O oposto é verdadeiro para o *trans*-dicloroetileno e a molécula é apolar.

**Tabela 10.3** Momentos de dipolo de algumas moléculas polares

| Molécula | Geometria | Momento de dipolo (D) |
|---|---|---|
| HF | Linear | 1,92 |
| HCl | Linear | 1,08 |
| HBr | Linear | 0,78 |
| HI | Linear | 0,38 |
| $H_2O$ | Angular | 1,87 |
| $H_2S$ | Angular | 1,10 |
| $NH_3$ | Piramidal trigonal | 1,46 |
| $SO_2$ | Angular | 1,60 |

QUÍMICA EM AÇÃO

## Fornos de micro-ondas – momentos de dipolo em ação

Nos últimos 40 anos, o forno de micro-ondas tornou-se um aparelho onipresente. A tecnologia de micro-ondas possibilita descongelar e cozinhar os alimentos muito mais rápido do que os aparelhos convencionais. Como os micro-ondas aquecem os alimentos tão rapidamente?

No Capítulo 7 vimos que as micro-ondas são uma forma de radiação eletromagnética (ver Figura 7.3). As micro-ondas são geradas por um magnetron inventado durante a Segunda Guerra Mundial quando a tecnologia dos radares estava em desenvolvimento. O magnetron é uma cavidade

Campo elétrico de micro-ondas

\+

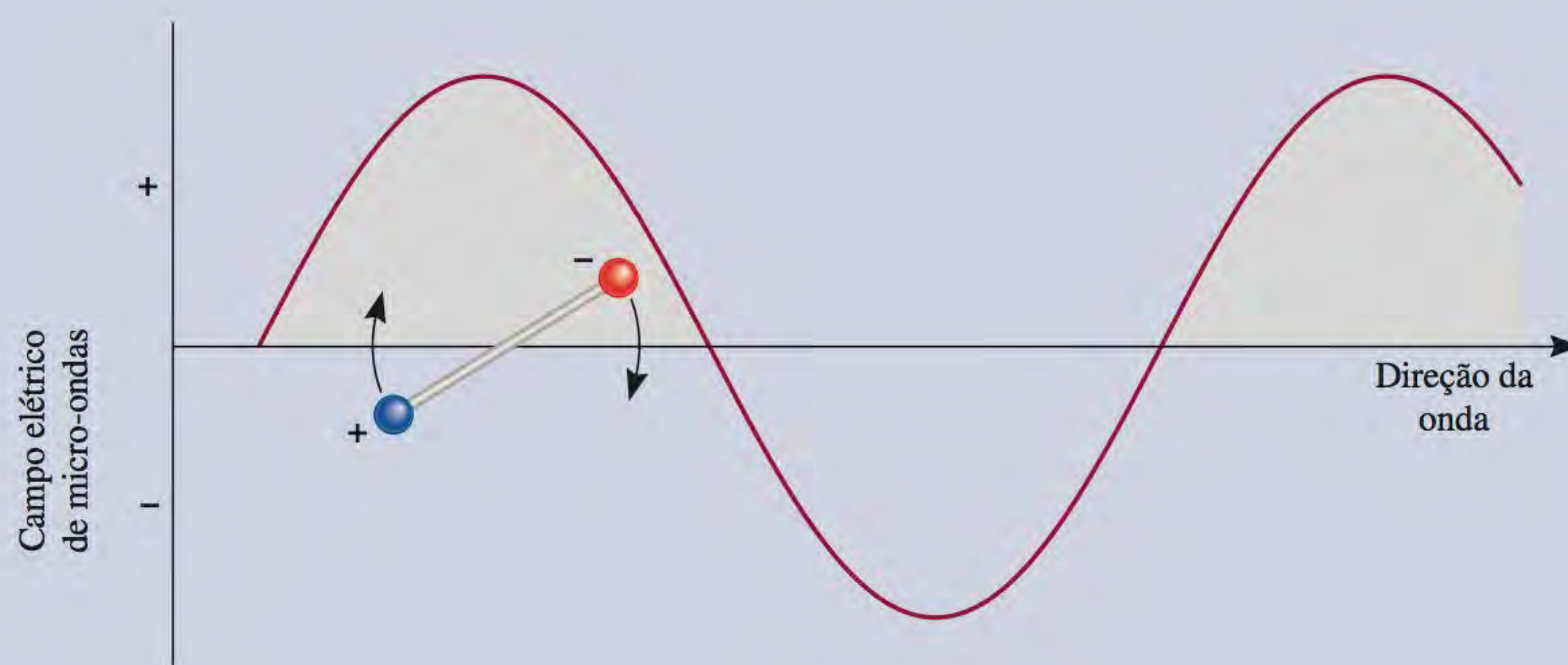
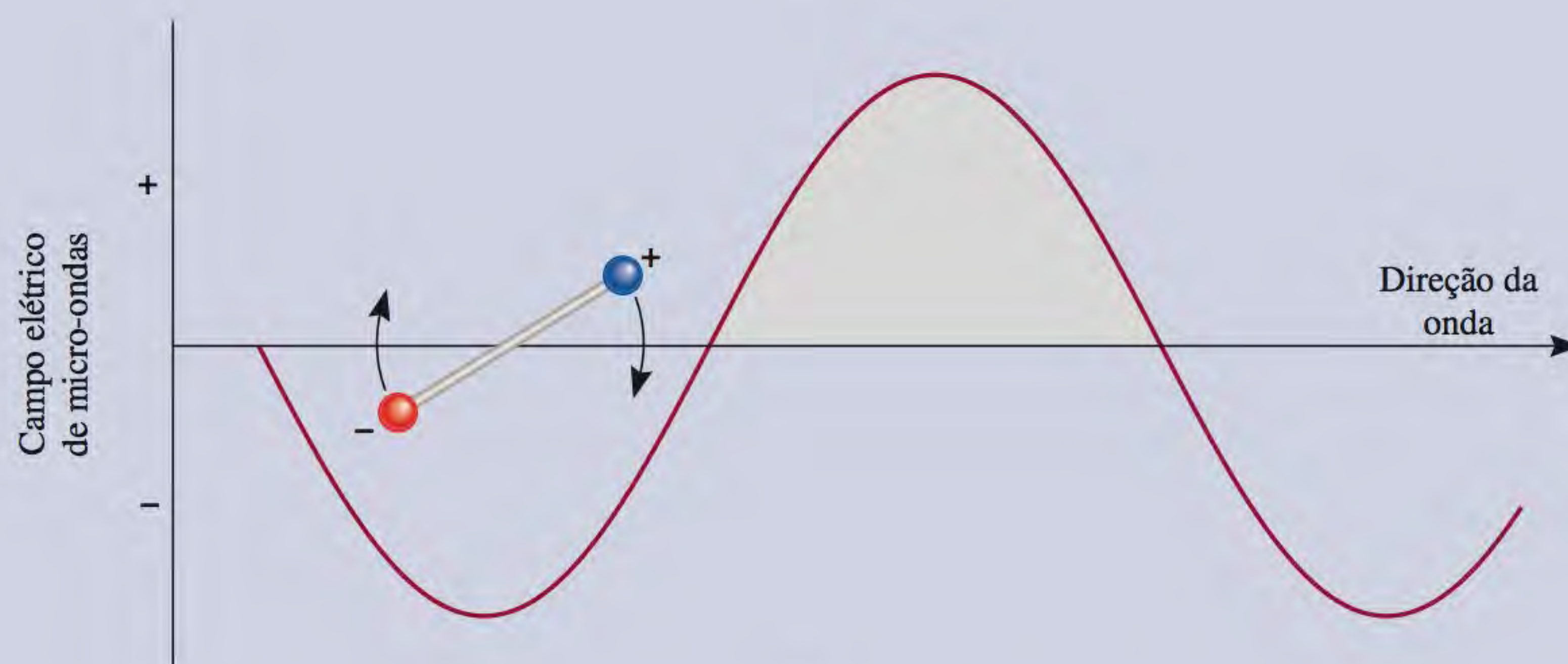
–

Direção da onda

(a)

Campo elétrico de micro-ondas

\+

–

Direção da onda

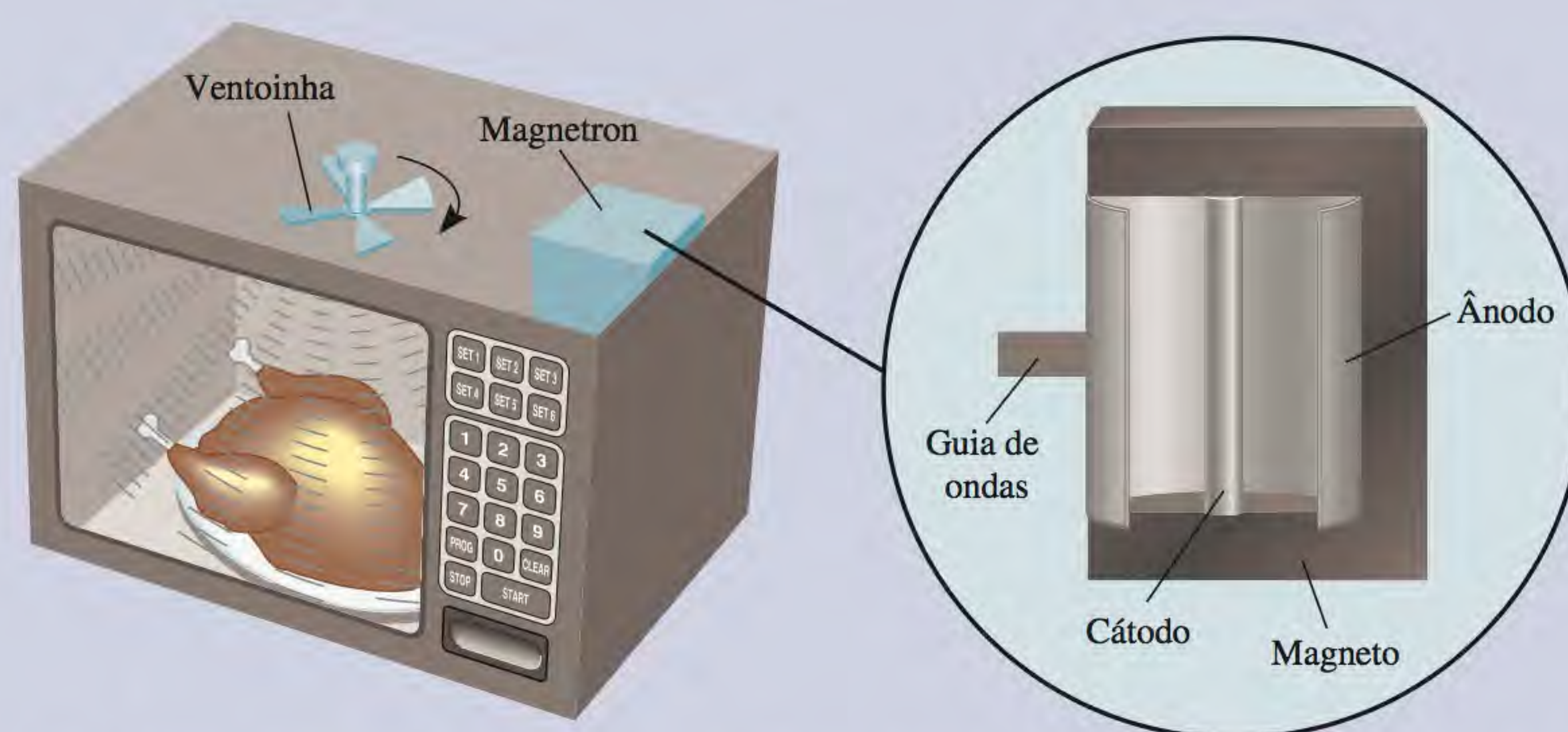
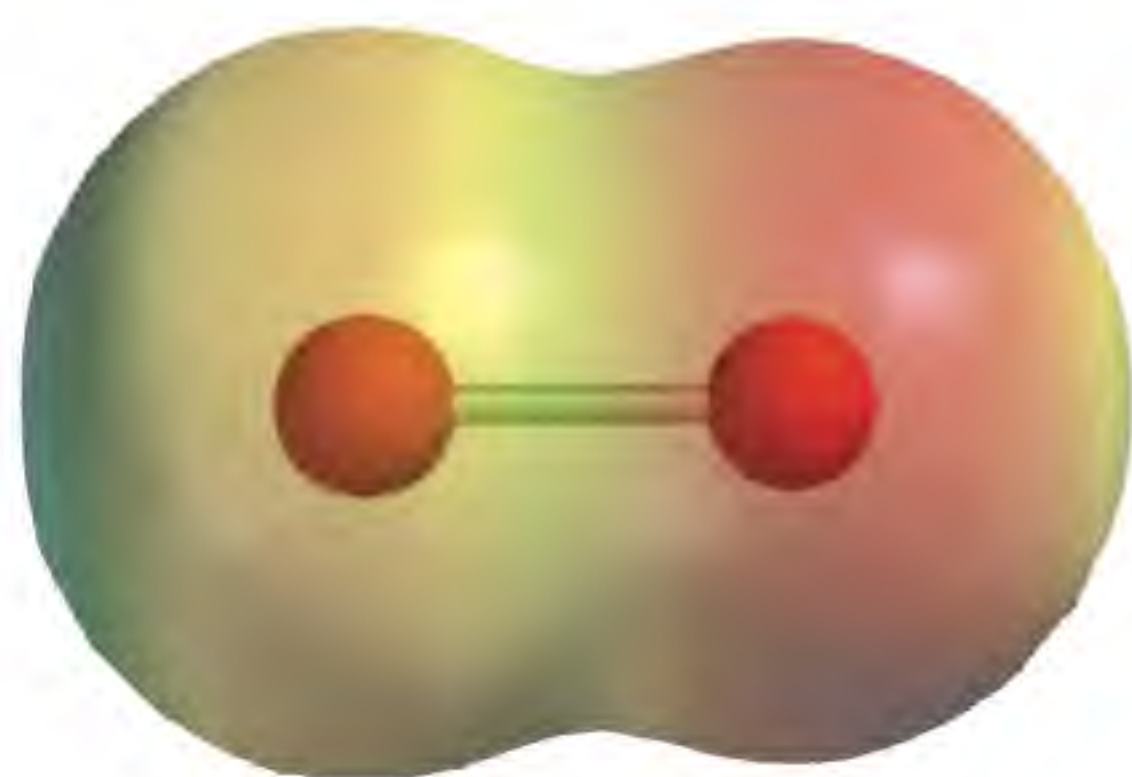
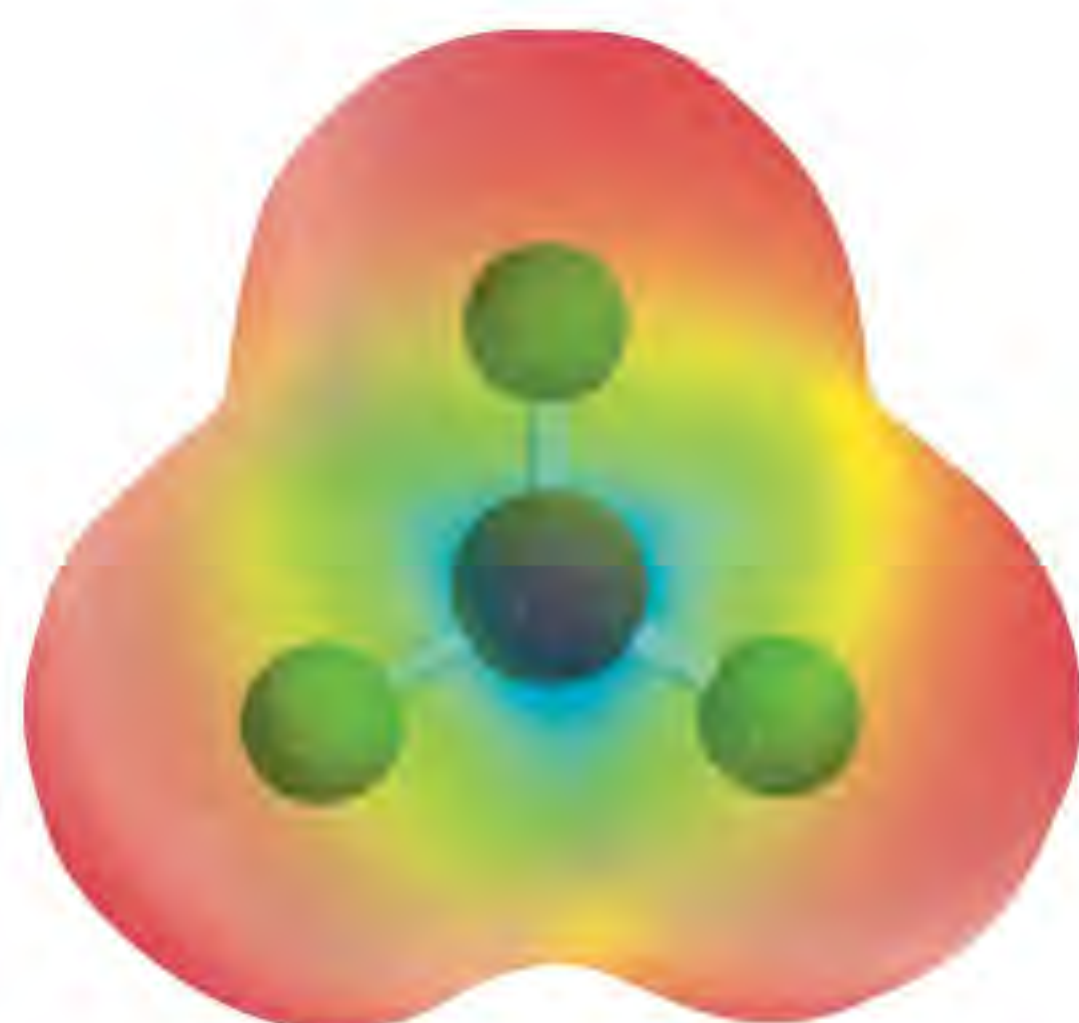
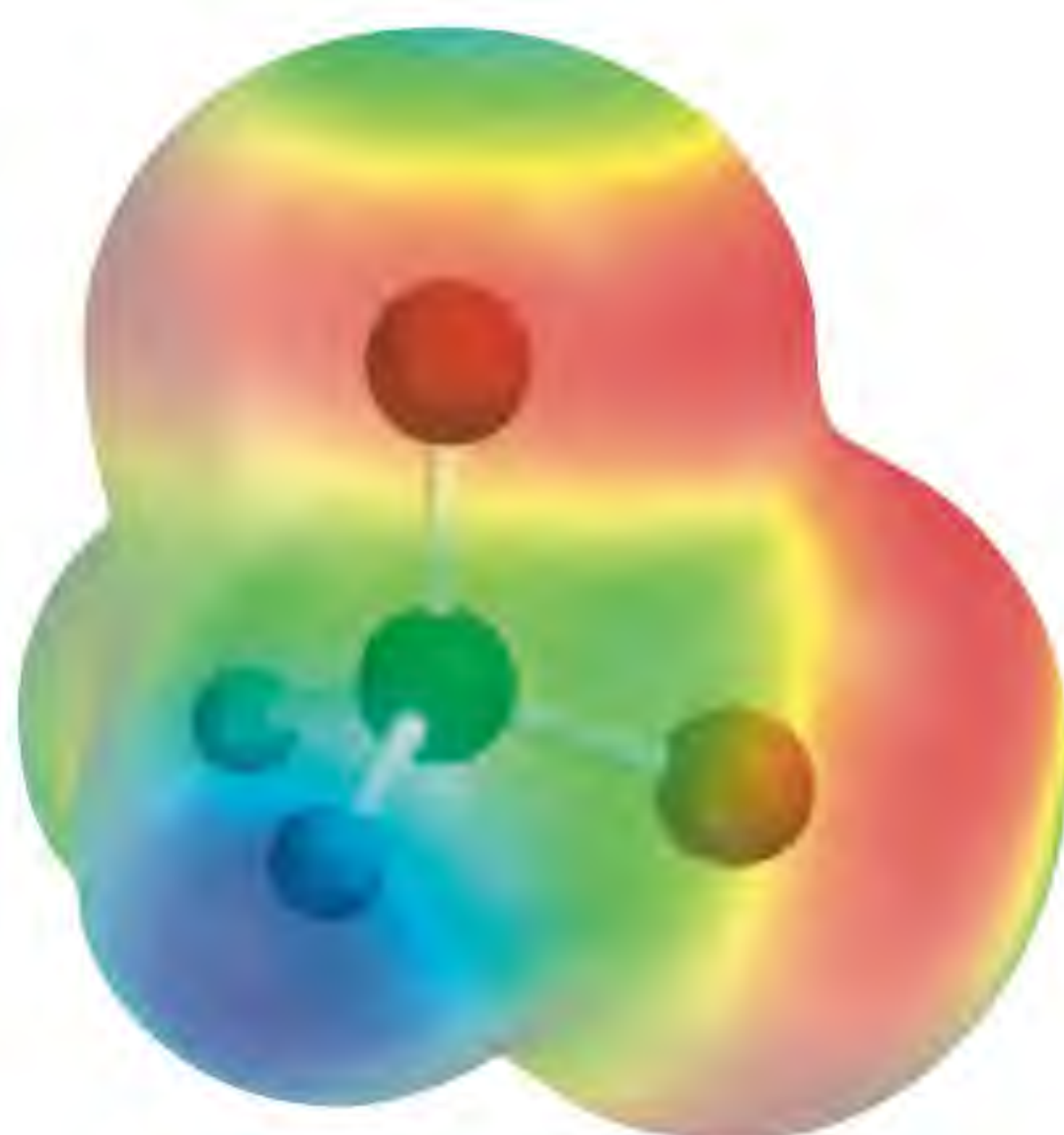
(b)

Interação entre o componente de campo elétrico da micro-onda e uma molécula polar. (a) O polo negativo do dipolo segue a propagação da onda (a região positiva) e roda no sentido horário. (b) Se, após a molécula ter rodado para a nova posição, a radiação também tiver avançado para o seu próximo ciclo, o polo positivo do dipolo se moverá para a região negativa da onda e o polo negativo será puxado para cima. Assim, a molécula rodará mais rapidamente. Tal interação não pode ocorrer com moléculas apolares.

cilíndrica encaixada em um magneto em forma de ferradura. No centro do cilindro está um cátodo em forma de vareta. As paredes do cilindro atuam como um ânodo. Quando aquecido, o cátodo emite elétrons que se encaminham para o ânodo. O campo magnético obriga os elétrons a percorrer uma trajetória circular. Este movimento de partículas carregadas gera micro-ondas que, para cozinhar, são ajustadas para uma frequência de 2,45 GHz ($2,45 \times 10^9$ Hz). Um "guia de ondas" dirige as micro-ondas para o forno. As lâminas de uma ventoinha refletem as micro-ondas para todas as partes do forno.

Em um forno de micro-ondas, a ação de cozimento advém da interação entre o componente de campo elétrico da radiação e as moléculas polares – na sua maioria de água – dos alimentos. Todas as moléculas rodam à temperatura ambiente. Se a frequência da radiação e a da rotação das moléculas forem iguais, haverá transferência de energia das micro-ondas para as moléculas polares. Como resultado, a molécula rodará mais rapidamente. Isto é o que acontece em um gás. No estado condensado (por exemplo, nos alimentos), a molécula não pode rodar livremente. No entanto, ela sofre uma torção (uma força que causa rotação) que tende a alinhar o seu momento de dipolo com o campo oscilante da micro-onda. Consequentemente, há fricção entre as moléculas, o que vai causar o aquecimento dos alimentos.

A razão pela qual um forno de micro-ondas cozinha os alimentos tão rapidamente é que a radiação não é absorvida pelas moléculas apolares e consegue assim atingir simultaneamente diferentes partes dos alimentos. (Dependendo da quantidade de água presente, as micro-ondas podem penetrar nos alimentos até uma profundidade de alguns centímetros.) Em um forno convencional, o calor só pode atingir o centro dos alimentos por condução (isto é, por transferência de calor das moléculas de ar quente para as moléculas das camadas superficiais dos alimentos que estão a uma temperatura mais baixa), o que é um processo muito lento.

Os seguintes pontos são relevantes para o funcionamento de um forno de micro-ondas. Os plásticos e os vidros Pyrex não possuem moléculas polares, de modo que não são afetados pelas micro-ondas. (Além do isopor, há plásticos que não podem ser utilizados com micro-ondas porque derretem com o calor dos alimentos.) Os metais refletem as micro-ondas blindando os alimentos e devolvendo ao emissor de micro-ondas tanta energia que acabam por saturá-lo. Como as micro-ondas podem induzir uma corrente elétrica no metal, talvez saltem faíscas entre o contentor e o fundo ou as paredes do forno. Finalmente, embora as moléculas de água no gelo estejam fixas e não possam rodar, frequentemente descongelamos alimentos em um forno de micro-ondas. Isto porque, à temperatura ambiente, rapidamente se forma um filme líquido à superfície dos alimentos congelados e as moléculas móveis deste filme podem absorver radiação e iniciar o processo de descongelamento.

Forno de micro-ondas. As micro-ondas geradas pelo magnetron são refletidas em todas as direções pelas lâminas rotatórias da ventoinha.

Mapa de potencial eletrostático do BrCl mostrando que a densidade eletrônica se desloca para o átomo de Cl.

Mapa de potencial eletrostático mostrando que a densidade eletrônica está simetricamente distribuída na molécula de $BF_3$.

Mapa de potencial eletrostático de $CH_2Cl_2$. A densidade eletrônica está deslocada para os átomos eletronegativos de Cl.

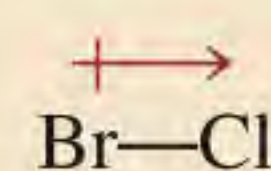
Problemas semelhantes: 10.21, 10.22, 10.23.

## Exemplo 10.2

Preveja se cada uma das seguintes moléculas possui momento de dipolo: (a) BrCl, (b) $BF_3$ (triangular plana), (c) $CH_2Cl_2$ (tetraédrica).

***Estratégia*** Lembre-se de que o momento de dipolo de uma molécula depende não só da diferença de eletronegatividades entre os seus elementos, mas também da sua geometria. Uma molécula pode possuir ligações polares (se os átomos que se ligam têm eletronegatividades diferentes), mas não ter momento de dipolo se tiver uma geometria altamente simétrica.

***Solução*** (a) Como o cloreto de bromo é diatômico, ele tem geometria linear. Como o cloro é mais eletronegativo do que o bromo (ver Figura 9.5), o BrCl é polar, com o cloro como polo negativo.

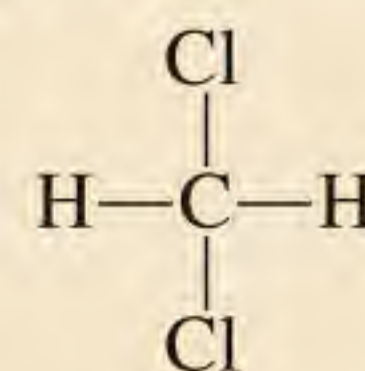
Br—Cl

Consequentemente, a molécula possui momento de dipolo. De fato, todas as moléculas diatômicas contendo elementos diferentes possuem um momento de dipolo.

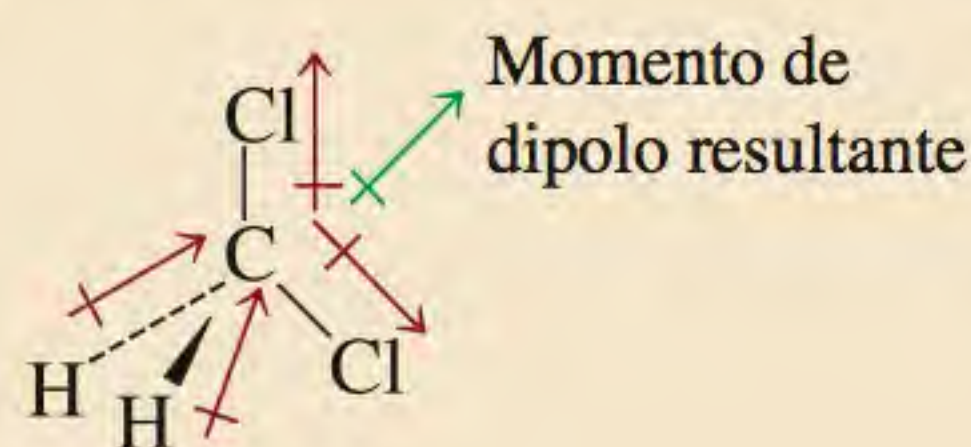
(b) O flúor é mais eletronegativo que o boro, assim, cada ligação B—F em $BF_3$ (trifluoreto de boro) é polar e os três momentos das ligações são iguais. Contudo, a simetria de uma geometria triangular plana implica que os três momentos das ligações se cancelem entre si:

F
B
F F

Uma analogia com esta situação é a de um objeto que seja puxado nas três direções dos momentos de dipolo das ligações. Se as forças se igualarem, o objeto não se moverá. Consequentemente, $BF_3$ não tem momento de dipolo, logo, é uma molécula apolar.

(c) A estrutura de Lewis de $CH_2Cl_2$ (diclorometano) é

Cl
H—C—H
Cl

Esta molécula é semelhante a $CH_4$, pois ambas possuem uma estrutura tetraédrica. No entanto, como nem todas as ligações são iguais, há na molécula três ângulos de ligação diferentes: HCH, HCCl e ClCCl. Estes ângulos de ligação têm valores próximos, mas não iguais, a 109,5°. Como o cloro é mais eletronegativo que o carbono, o qual, por sua vez, é mais eletronegativo que o hidrogênio, os momentos de dipolo das ligações não se anulam e a molécula possui momento de dipolo:

Cl
C
H H Cl
Momento de dipolo resultante

Assim, $CH_2Cl_2$ é uma molécula polar.

***Exercício*** A molécula de $AlCl_3$ possui momento de dipolo?

### Revisão de conceitos

O dióxido de carbono tem uma geometria linear e é apolar. No entanto, sabemos que a molécula executa movimentos de flexão e de estiramento que criam um momento de dipolo. Como você conciliaria estas duas descrições conflituosas do $CO_2$?

## 10.3 Teoria da ligação de valência

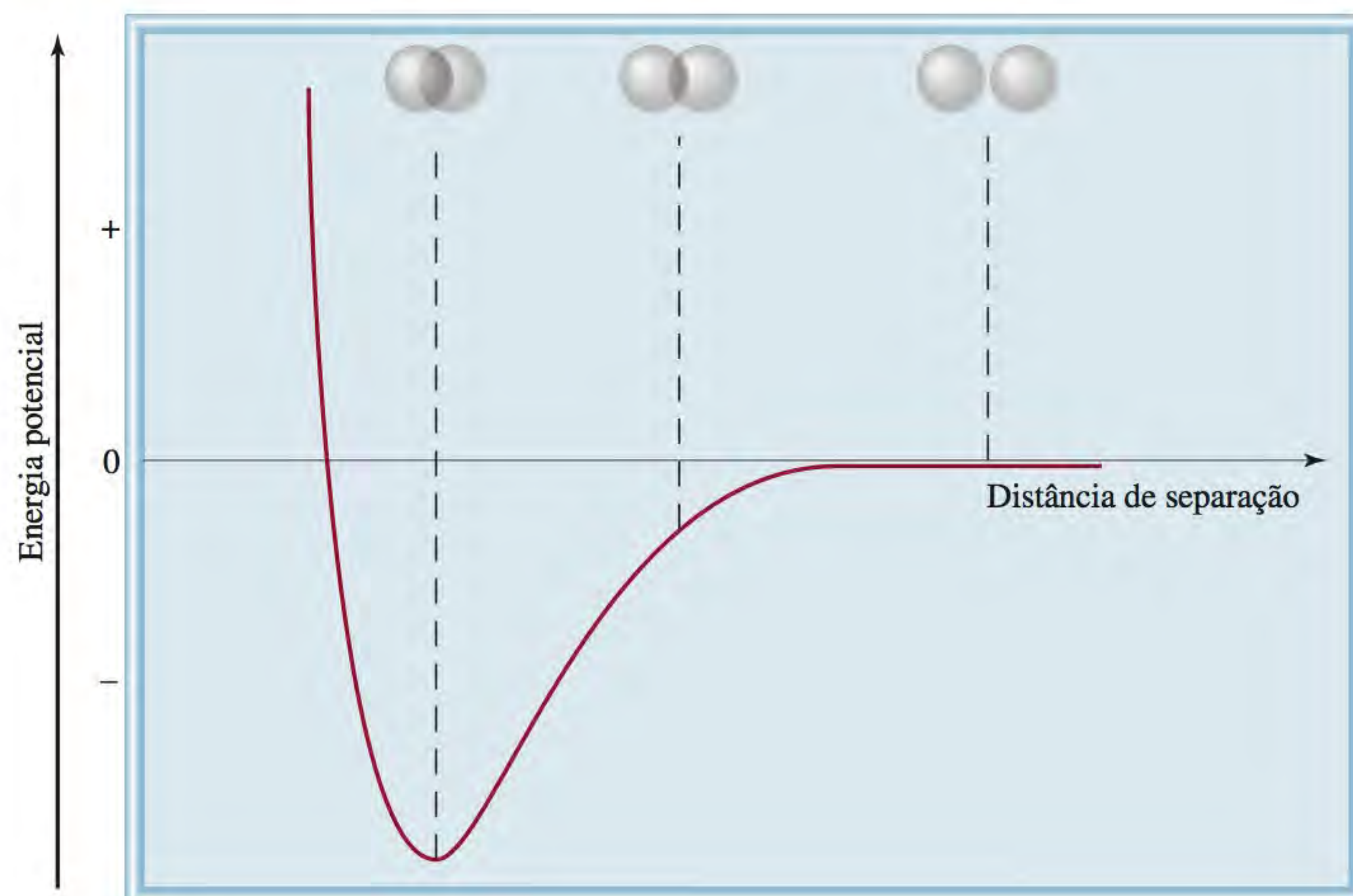
O modelo RPECV, baseado principalmente nas estruturas de Lewis, é um método relativamente simples e direto de prever a geometria das moléculas. Mas, conforme salientado anteriormente, a teoria da ligação química de Lewis não explica com clareza por que se formam as ligações químicas. O estabelecimento de uma relação entre a formação de uma ligação covalente e o emparelhamento de elétrons foi um passo dado na direção certa, embora insuficiente. Por exemplo, a teoria de Lewis descreve essencialmente da mesma forma a ligação simples entre os átomos de hidrogênio na molécula $H_2$ e entre os átomos de F em $F_2$ – como o emparelhamento de dois elétrons. No entanto, estas duas moléculas possuem entalpias de dissociação e comprimentos de ligação bastante diferentes (436,4 kJ/mol e 74 pm para $H_2$ e 150,6 kJ/mol e 142 pm para $F_2$). Estes e muitos outros fatos não podem ser explicados pela teoria de Lewis. Para uma explicação mais completa do processo de formação de ligações químicas é necessário recorrer à mecânica quântica. De fato, o estudo das ligações químicas pela mecânica quântica também é um meio para compreender a geometria molecular.

Atualmente, a mecânica quântica utiliza duas teorias para descrever a formação da ligação covalente e a estrutura eletrônica das moléculas. A *teoria da ligação de valência* (TLV) pressupõe que os elétrons em uma molécula ocupam orbitais atômicos dos átomos individuais. Ela permite reter uma imagem individual dos átomos que participam da formação das ligações. A segunda teoria, chamada *teoria dos orbitais moleculares* (TOM), pressupõe a formação de orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos. Embora nenhuma destas teorias explique completamente todos os aspectos das ligações químicas, cada uma delas tem dado a sua contribuição para a nossa compreensão de muitas propriedades moleculares observadas.

Começamos a nossa discussão sobre a teoria da ligação de valência considerando a formação de uma molécula de $H_2$ a partir de dois átomos de H. A teoria de Lewis descreve a ligação H—H como o emparelhamento dos dois elétrons dos átomos de H. De acordo com a teoria da ligação de valência, a ligação covalente H—H forma-se devido à *sobreposição* dos dois orbitais atômicos 1*s* dos átomos de H. Quando nos referimos à sobreposição queremos dizer que os dois orbitais partilham uma região comum no espaço.

O que acontece aos dois átomos de H à medida que se aproximam um do outro para formar uma ligação? No início, quando os dois átomos estão bastante afastados, não há interação. Dizemos então que a energia potencial deste sistema (isto é, dos dois átomos de H) é zero. À medida que os átomos se aproximam um do outro, cada elétron começa a ser atraído pelo núcleo do outro átomo; ao mesmo tempo, os elétrons começam a repelir-se entre si, tal como acontece com os núcleos. Enquanto os átomos ainda se encontram separados, a atração é mais forte do que a repulsão e a energia potencial do sistema *diminui* (isto é, torna-se negativa) à medida que os átomos vão se aproximando (Figura 10.5). Esta tendência mantém-se até a energia potencial atingir um valor mínimo. Neste ponto, quando o sistema tem a energia potencial mínima, atinge-se a sua maior estabilidade. Esta condição corresponde a uma sobreposição significativa dos orbitais 1*s* e à formação de uma molécula estável de $H_2$. Se a distância entre os núcleos diminuísse ainda mais, a energia potencial aumentaria abruptamente e se tornaria positiva como resultado do aumento das repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo. De acordo com a lei de conservação de energia, a diminuição da energia potencial devido à formação da molécula de $H_2$ tem de ser acompanhada pela liberação de energia. Experimentalmente, verifica-se que à medida que se forma a molécula de $H_2$ a partir de dois átomos de H, calor vai sendo liberado. O inverso também é verdadeiro. É necessário fornecer energia à molécula para quebrar uma ligação H—H. A Figura 10.6 mostra outra visão da formação de uma molécula de $H_2$.

**Lembre-se de que a energia potencial de um objeto depende da sua posição espacial.**

**Figura 10.5** Variação da energia potencial de dois átomos de H em função da distância entre os seus núcleos. No ponto de energia potencial mínima, a molécula $H_2$ está no seu estado mais estável e o comprimento de ligação é 74 pm. As esferas representam os orbitais 1*s*.

Concluímos que a teoria da ligação de valência fornece uma imagem mais clara da formação das ligações químicas do que a teoria de Lewis. A teoria da ligação de valência afirma que se forma uma molécula estável a partir dos átomos reagentes quando a energia potencial do sistema atingir um mínimo; a teoria

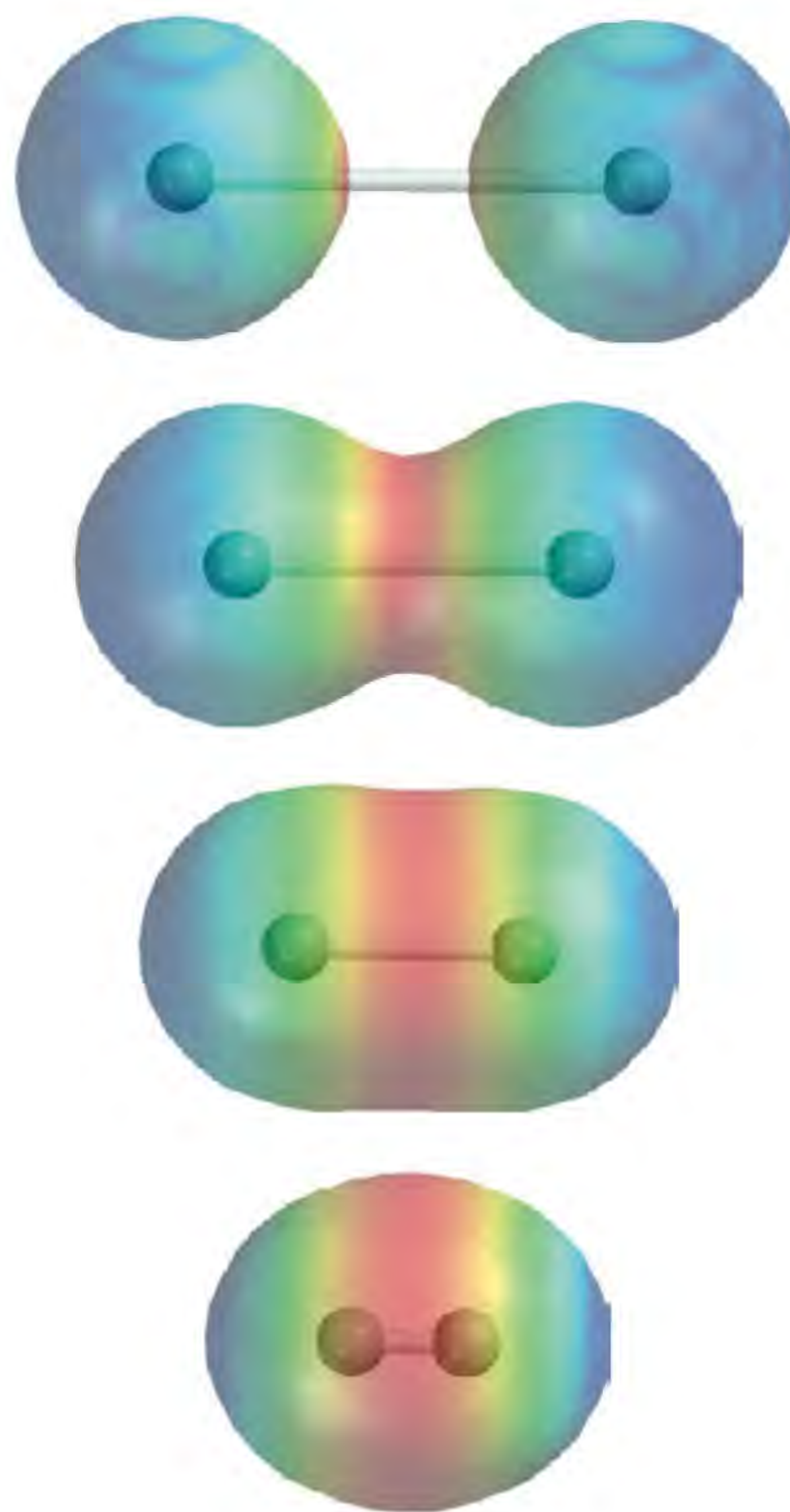



**Figura 10.6** De cima para baixo: à medida que dois átomos de H se aproximam entre si, os seus orbitais 1*s* começam a interagir e cada elétron começa a sentir a atração do outro próton. Gradualmente, a densidade eletrônica aumenta na região internuclear (cor vermelha). Finalmente, forma-se uma molécula estável de $H_2$ quando a distância internuclear é de 74 pm.

de Lewis ignora as mudanças energéticas que ocorrem durante a formação de ligações químicas.

O conceito de sobreposição de orbitais atômicos aplica-se igualmente bem a outras moléculas diatômicas que não $H_2$. Assim, forma-se uma molécula estável de $F_2$ quando os dois orbitais 2*p* (que contêm elétrons desemparelhados) de dois átomos de F se sobrepõem no espaço para formar uma ligação covalente. Do mesmo modo, a formação da molécula HF pode ser explicada pela sobreposição do orbital 1*s* de H ao orbital 2*p* de F. Em cada caso, a TLV dá conta das variações de energia potencial à medida que varia a distância entre os átomos envolvidos na ligação. Uma vez que os orbitais envolvidos não são do mesmo tipo em todos os casos, podemos perceber por que as entalpias e os comprimentos de ligação podem ser diferentes nas moléculas $H_2$, $F_2$ e HF. Conforme mencionado anteriormente, a teoria de Lewis trata *todas* as ligações covalentes do mesmo modo e não explica as diferenças existentes entre elas.

O diagrama orbital do átomo de F é apresentado na página 308.

### *Revisão de conceitos*

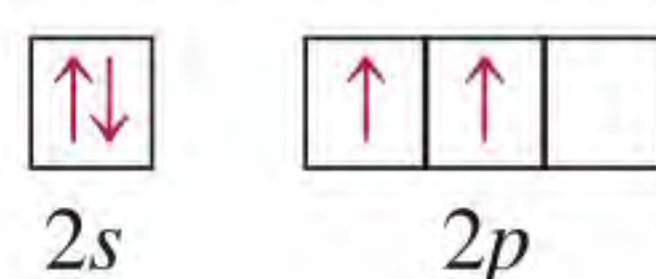
Compare as teorias de ligação química: teoria de Lewis e teoria da ligação de valência.

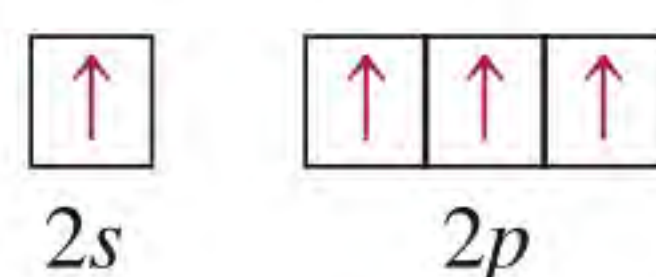
## 10.4 Hibridização de orbitais atômicos

O conceito de sobreposição de orbitais atômicos aplica-se também a moléculas poliatômicas. Contudo, para que um esquema de formação de ligações em moléculas poliatômicas seja satisfatório, ele deve explicar a geometria molecular. Discutiremos em seguida três exemplos de aplicação da TLV ao estudo das ligações químicas em moléculas poliatômicas.

### Hibridização *sp*³

Consideremos a molécula de $CH_4$. Se nos concentrarmos apenas nos elétrons de valência, podemos representar o diagrama orbital do C como

| ↑↓ | | ↑ | ↑ | |
|---|---|---|---|---|
| 2*s* | | | 2*p* | |

Como o átomo de carbono no estado fundamental tem dois elétrons desemparelhados (ambos em orbitais 2*p*), ele pode formar apenas duas ligações com átomos de hidrogênio. Embora se conheça a espécie $CH_2$, ela é muito instável. Para explicar a formação de quatro ligações C—H no metano, podemos promover (ou seja, excitar energeticamente) um elétron do orbital 2*s* para um dos orbitais 2*p*:

| ↑ | | ↑ | ↑ | ↑ |
|---|---|---|---|---|
| 2*s* | | | 2*p* | |

Agora, há no átomo de C quatro elétrons desemparelhados que podem formar quatro ligações. Contudo, a geometria está incorreta porque três dos ângulos de ligação HCH seriam de 90° (lembre-se de que os três orbitais 2*p* no átomo de carbono são perpendiculares entre si), quando é sabido experimentalmente que *todos* os ângulos HCH são de 109,5°.

Para explicar as ligações no metano, a TLV utiliza ***orbitais híbridos*** hipotéticos, que são *orbitais atômicos que se obtêm quando dois ou mais orbitais*

Animação
Hibridização

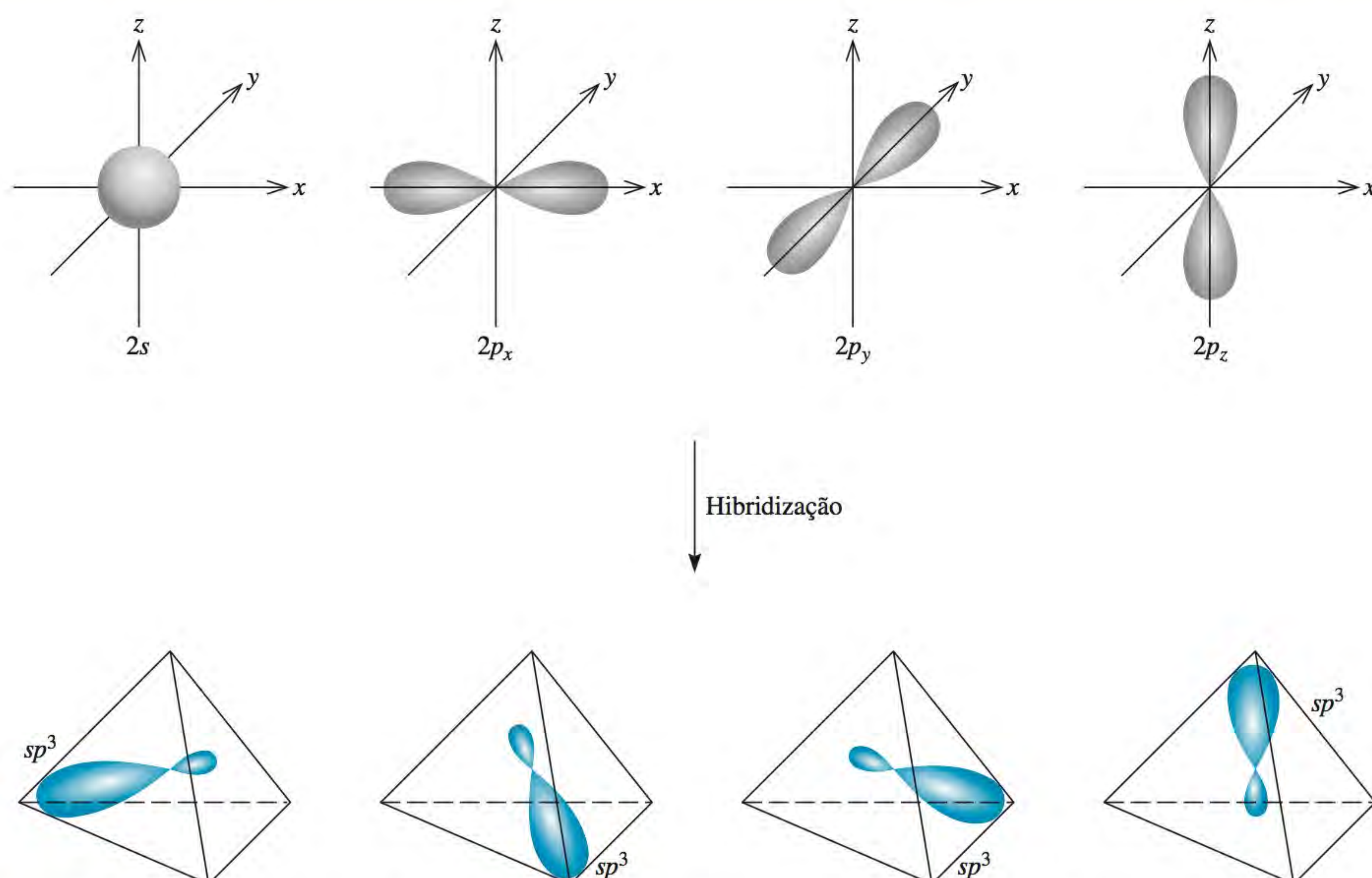
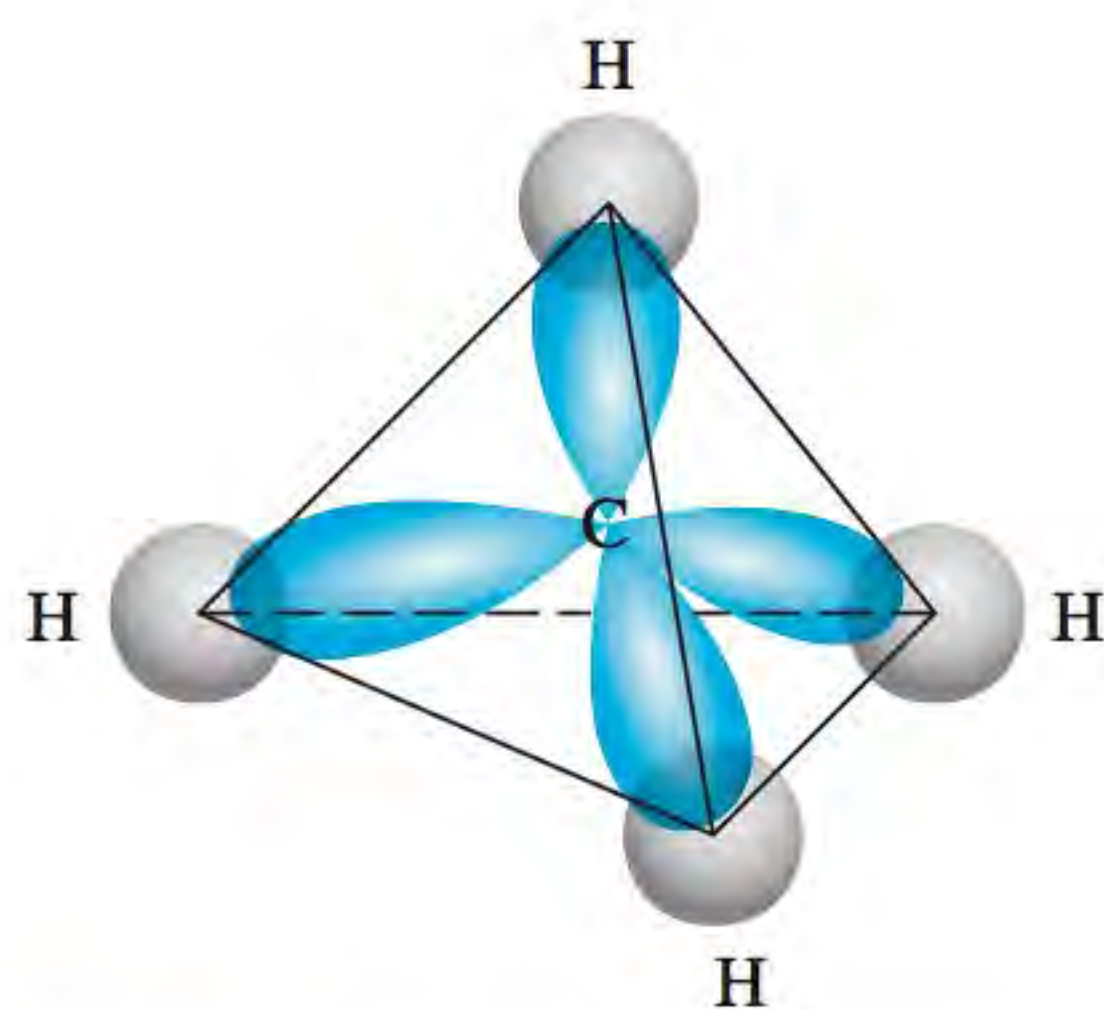
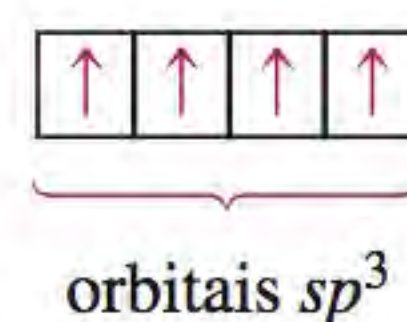



Figura 10.7 Formação de quatro orbitais híbridos $sp^3$ a partir de um orbital $2s$ e de três orbitais $2p$. Os orbitais $sp^3$ apontam para os vértices de um tetraedro.

Animação
Forma molecular e hibridização de orbitais

*não equivalentes do mesmo átomo se combinam para a formação de ligações covalentes.* ***Hibridização*** é o termo aplicado para descrever a *mistura de orbitais atômicos de um átomo (geralmente um átomo central) para gerar uma série de orbitais híbridos.* Podemos gerar quatro orbitais híbridos equivalentes para o carbono se misturarmos o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$:

$sp^3$ lê-se "s-p três"

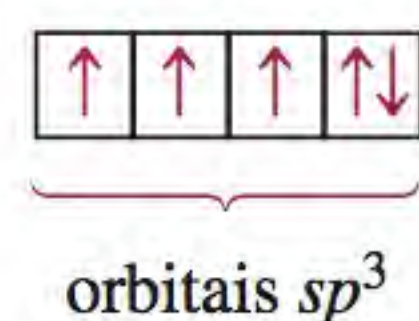
↑ ↑ ↑ ↑
orbitais $sp^3$

Uma vez que os novos orbitais se formam a partir de um orbital $s$ e de três orbitais $p$, eles são chamados de orbitais híbridos $sp^3$. A Figura 10.7 mostra a geometria e a orientação relativa dos orbitais $sp^3$. Estes quatro orbitais híbridos orientam-se na direção dos quatro vértices de um tetraedro regular. A Figura 10.8 mostra a formação de quatro ligações covalentes entre os orbitais híbridos do carbono $sp^3$ e os orbitais $1s$ do hidrogênio no $CH_4$. Assim, $CH_4$ tem uma geometria tetraédrica e todos os ângulos HCH são de 109,5°. Note que, embora seja necessário fornecer energia para a hibridização, esta energia é mais do que compensada pela energia liberada devido à formação das ligações C—H. (Relembre que a formação de ligações químicas é um processo exotérmico.)

A analogia seguinte é útil para a compreensão do processo de hibridização. Suponha que temos um recipiente que contém uma solução vermelha e três outros com soluções azuis e que o volume de cada recipiente é de 50 mL. A solução vermelha corresponde a um orbital $2s$, as soluções azuis representam os três orbitais $2p$ e os quatro volumes iguais simbolizam quatro orbitais diferentes. Ao misturar as soluções, obtemos 200 mL de uma solução púrpura, a qual pode

Figura 10.8 Formação de quatro ligações entre os orbitais híbridos $sp^3$ do carbono e os orbitais $1s$ do hidrogênio no $CH_4$. Os lóbulos menores não estão representados.

ser dividida em porções de 50 mL (isto é, o processo de hibridização gera quatro orbitais $sp^3$). Tal como a cor púrpura resulta dos componentes de cor vermelha e azul das soluções originais, também os orbitais híbridos $sp^3$ possuem simultaneamente características dos orbitais $s$ e $p$.

A molécula de amônia ($NH_3$) é outro caso de hibridização $sp^3$. A Tabela 10.1 mostra que o arranjo dos quatro pares de elétrons é tetraédrico. Assim, as ligações na molécula $NH_3$ podem ser explicadas admitindo que o N, tal como o C no $CH_4$, tem uma hibridização $sp^3$. A configuração eletrônica do N no estado fundamental é $1s^22s^22p^3$, de modo que o diagrama orbital para o átomo de N hibridizado é

↑ ↑ ↑ ↑↓

orbitais $sp^3$

Três dos quatro orbitais híbridos formam ligações covalentes N—H e o quarto orbital híbrido acomoda o par isolado do nitrogênio (Figura 10.9). A repulsão entre os elétrons do par isolado e os elétrons dos orbitais ligantes diminui os ângulos HNH de 109,5° para 107,3°.

É importante compreender a relação entre a hibridização e o modelo RPECV. Utilizamos o conceito de hibridização para descrever a formação de ligações químicas apenas quando o arranjo dos pares de elétrons foi previsto pelo modelo RPECV. Se o modelo RPECV previr um arranjo tetraédrico dos pares de elétrons, então admitimos que se formarão quatro orbitais híbridos $sp^3$ a partir de um orbital $s$ e de três orbitais $p$. Em seguida são apresentados exemplos de outros tipos de hibridização.

N H H H

**Figura 10.9** O átomo de N em $NH_3$ tem hibridização $sp^3$. Três orbitais híbridos $sp^3$ formam ligações com os átomos de H. O quarto orbital híbrido é ocupado pelo par isolado do nitrogênio.

## Hibridização *sp*

O modelo RPECV prevê que a molécula de cloreto de berílio ($BeCl_2$) seja linear. O diagrama orbital para os elétrons de valência do berílio é

↑↓    ☐☐☐

$2s$    $2p$

Sabemos que o Be no estado fundamental não forma ligações covalentes com o Cl porque os seus elétrons estão emparelhados no orbital $2s$. Recorremos à hibridização para explicar o comportamento do Be na formação de ligações. Em primeiro lugar, promovemos um elétron $2s$ a um orbital $2p$, resultando

↑    ↑ ☐☐

$2s$    $2p$

Agora há dois orbitais do Be disponíveis para formar ligações, os orbitais $2s$ e $2p$. Contudo, se dois átomos de cloro fossem se ligar ao Be neste estado excitado, um deles iria partilhar um elétron $2s$ e o outro um elétron $2p$, resultando na formação de duas ligações BeCl não equivalentes. Esse resultado contradiz as evidências experimentais. Na molécula real de $BeCl_2$, as duas ligações BeCl são idênticas sob todos os aspectos. Logo, os orbitais $2s$ e $2p$ devem se misturar ou hibridizar para formar dois orbitais híbridos $sp$ equivalentes:

↑ ↑    ☐☐

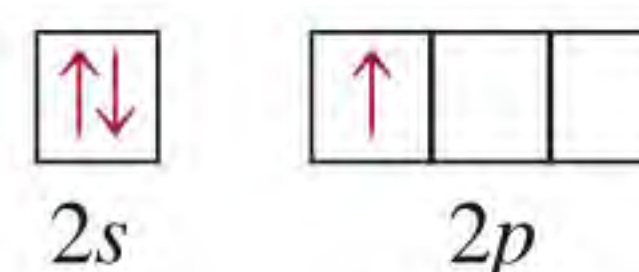
orbitais $sp$    orbitais $2p$ vazios

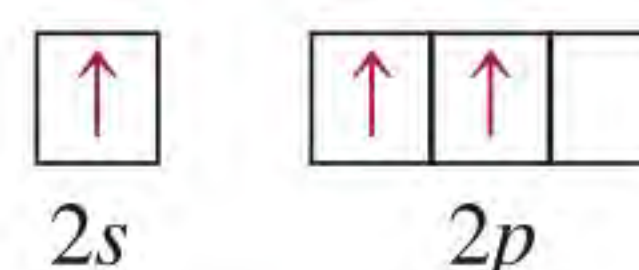
**Figura 10.10** Formação de orbitais híbridos *sp*.

A Figura 10.10 mostra a geometria e orientação dos orbitais *sp*. Estes dois orbitais híbridos dispõem-se ao longo da mesma linha, o eixo *x*, de modo que o ângulo entre eles é de 180°. Cada uma das ligações BeCl é então formada pela sobreposição de um orbital híbrido *sp* do Be e de um orbital 3*p* do Cl. Assim, a molécula resultante de $BeCl_2$ tem uma geometria linear (Figura 10.11).

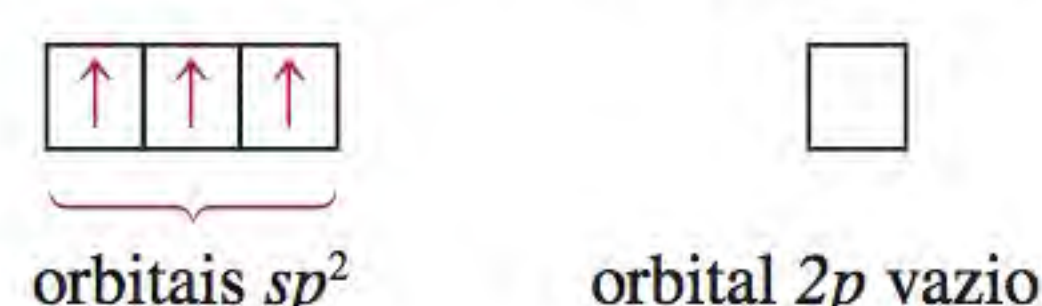
## Hibridização $sp^2$

Olhemos em seguida para a molécula de $BF_3$ (trifluoreto de boro), conhecida pela sua geometria plana. Considerando apenas os elétrons de valência, o diagrama orbital do B é

↑↓ | ↑ | | 
2*s* 2*p*

Em primeiro lugar, promovemos um elétron 2*s* para um orbital 2*p* vazio:

↑ | ↑ | ↑ | 
2*s* 2*p*

$sp^2$ lê-se "*s-p* dois".

A mistura do orbital 2*s* com os dois orbitais 2*p* gera três orbitais híbridos $sp^2$:

↑ ↑ ↑ | 
orbitais $sp^2$ orbital 2*p* vazio

Estes três orbitais $sp^2$ situam-se no mesmo plano e o ângulo entre quaisquer dois desses orbitais é de 120° (Figura 10.12). Cada uma das ligações BF é formada pela sobreposição de um orbital híbrido $sp^2$ do boro a um orbital 2*p* do flúor (Figura 10.13). A molécula $BF_3$ é plana com todos os ângulos FBF iguais a 120°. Este resultado está de acordo com as medidas experimentais e também com as previsões do modelo RPECV.

Você deve ter percebido uma interessante relação entre a hibridização e a regra do octeto. Qualquer que seja o tipo de hibridização, um átomo que possua inicialmente um orbital *s* e três orbitais *p* continuará a ter quatro orbitais, um número suficiente para acomodar um total de oito elétrons em um composto. Oito é o número máximo de elétrons que os átomos dos elementos do segundo período da Tabela Periódica podem acomodar na sua camada de valência. É por esta razão que a regra do octeto é normalmente obedecida pelos elementos do segundo período.

A situação é diferente para os átomos dos elementos do terceiro período. Se utilizarmos apenas os orbitais 3*s* e 3*p* de um átomo para formar os orbitais híbridos na molécula, então a regra do octeto será aplicável. Contudo, em algu-

**Figura 10.11** A geometria linear do $BeCl_2$ pode ser explicada supondo que Be tem hibridização *sp*. Os dois orbitais híbridos *sp* sobrepõem-se com os dois orbitais 3*p* do cloro para formar duas ligações covalentes.

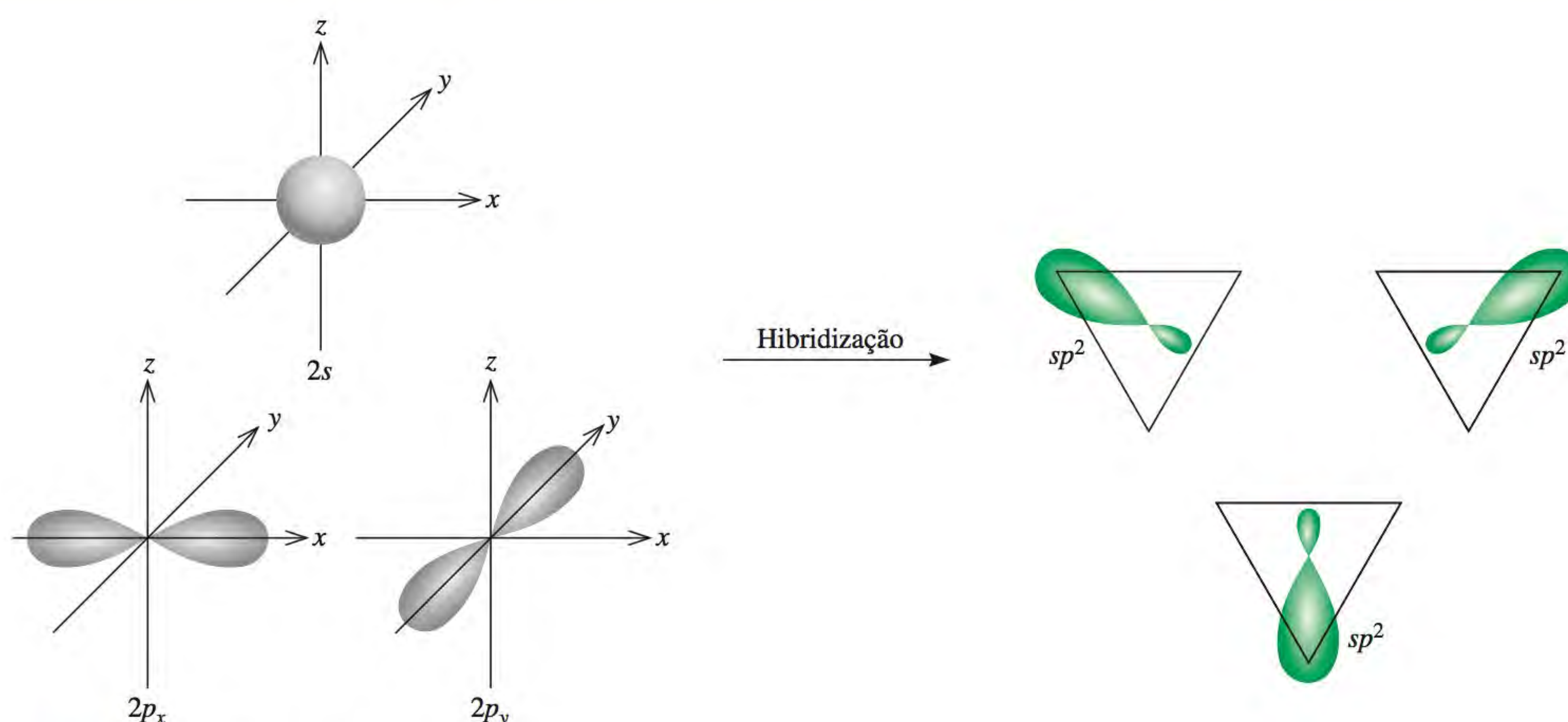



Figura 10.12 Formação de orbitais híbridos $sp^2$.

mas moléculas, o mesmo átomo pode utilizar um ou mais orbitais 3*d*, além dos orbitais 3*s* e 3*p*, para formar orbitais híbridos. Nestes casos, a regra do octeto não é obedecida. Em breve, veremos exemplos específicos da participação de orbitais 3*d* no processo de hibridização.

Para resumir a nossa discussão sobre o processo de hibridização, salientamos que:

- O conceito de hibridização não se aplica a átomos isolados. É um modelo teórico utilizado apenas para explicar as ligações covalentes.
- A hibridização é o processo de mistura de, pelo menos, dois orbitais atômicos não equivalentes, por exemplo, orbitais *s* e *p*. Portanto, um orbital híbrido não é um orbital atômico puro. Os orbitais híbridos e os orbitais atômicos puros têm formas muito diferentes.
- O número de orbitais híbridos gerados é igual ao número de orbitais atômicos puros que participam do processo de hibridização.
- O processo de hibridização requer o fornecimento de energia; contudo, a energia liberada durante a formação de ligações químicas excede largamente a energia necessária para promover a hibridização.
- As ligações covalentes em moléculas e íons poliatômicos formam-se pela sobreposição entre orbitais híbridos ou entre orbitais híbridos e orbitais atômicos puros. Portanto, a descrição da formação de ligações por envolvimento de orbitais híbridos está de acordo com a teoria da ligação de valência; pressupõe-se que os elétrons em uma molécula ocupam os orbitais híbridos dos átomos individuais.

A Tabela 10.4 resume as hibridizações *sp*, $sp^2$ e $sp^3$ e ainda outros tipos que discutiremos em seguida.

## Como construir orbitais híbridos

Antes de avançar para a discussão da hibridização de orbitais *d*, vamos esquematizar o que precisamos saber para aplicar o conceito de hibridização à formação de ligações nas moléculas poliatômicas em geral. Em essência, a hibridização simplesmente estende a teoria de Lewis e o modelo RPECV. Precisamos ter pelo menos uma ideia aproximada sobre a geometria de uma molécula a fim de atri-

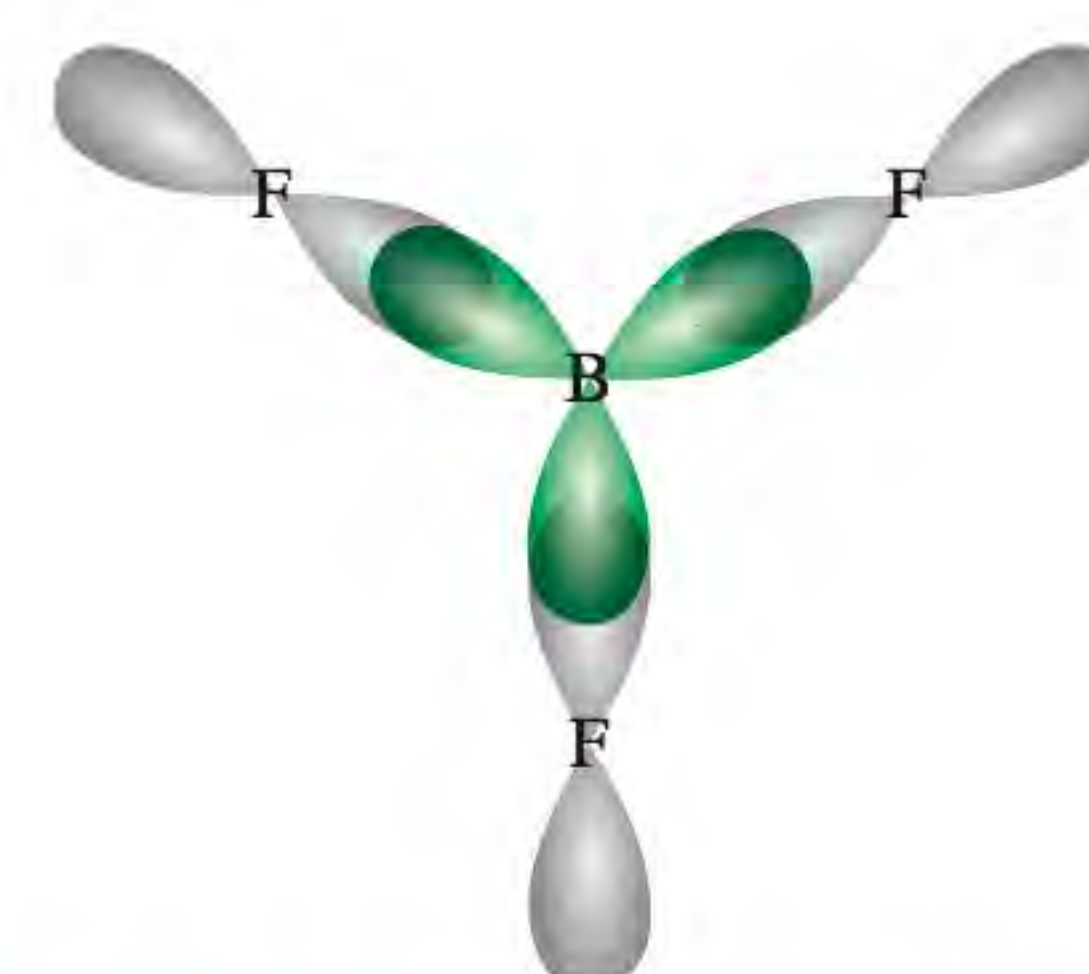
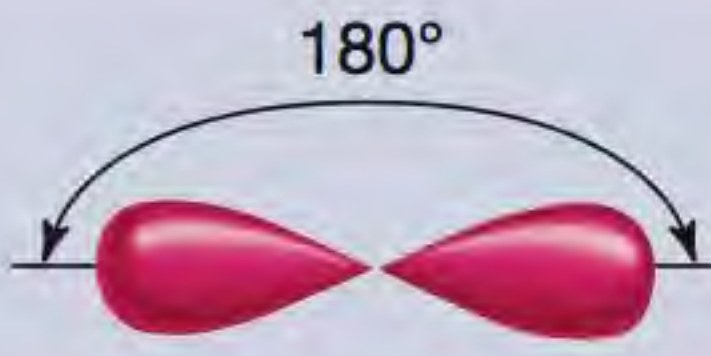
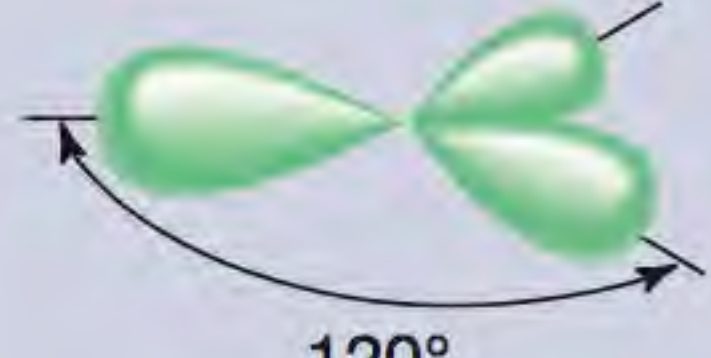
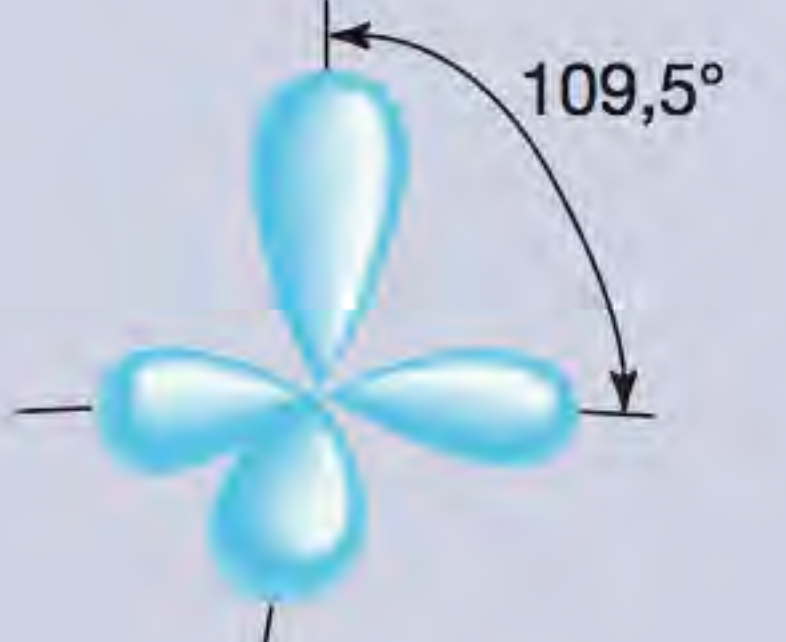
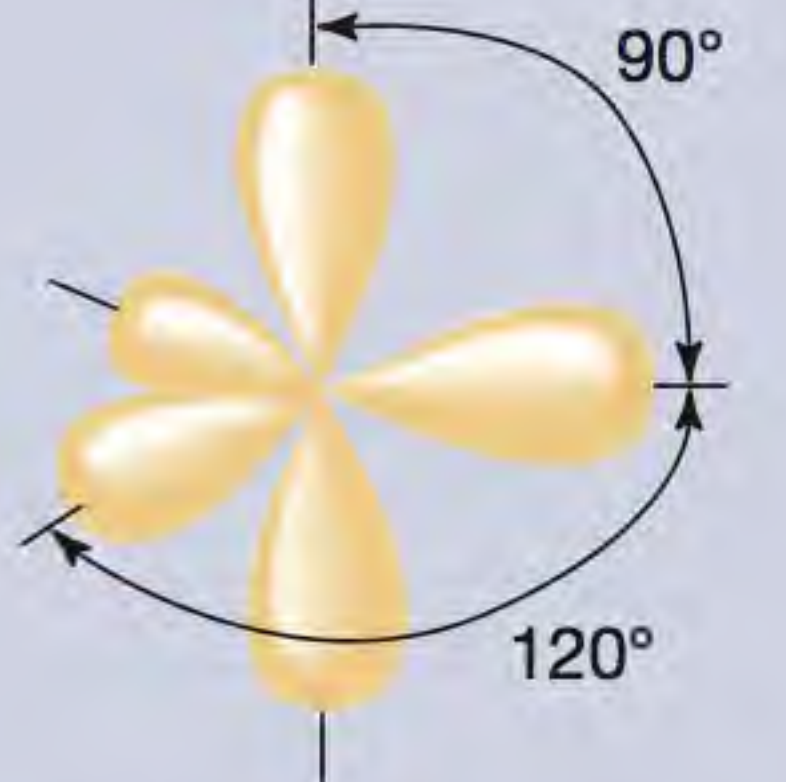
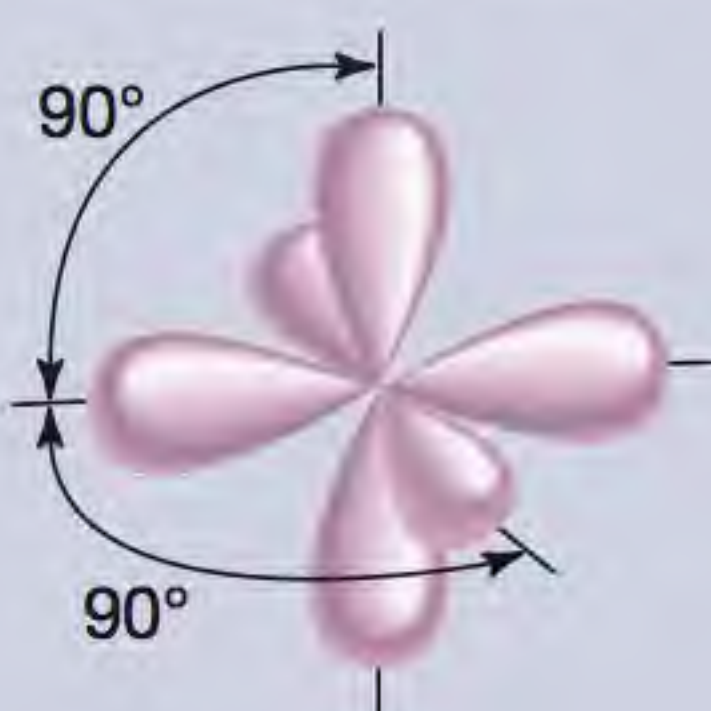



Figura 10.13 Os orbitais híbridos $sp^2$ do boro sobrepõem-se com os orbitais 2*p* do flúor. A molécula de $BF_3$ é plana e todos os ângulos FBF são de 120°.

**Tabela 10.4** Orbitais híbridos importantes e suas respectivas geometrias

| Orbitais atômicos puros do átomo central | Hibridização do átomo central | Número de orbitais híbridos | Geometria dos orbitais híbridos | Exemplo |
|---|---|---|---|---|
| *s*, *p* | sp | 2 | 180° Linear | $BeCl_2$ |
| *s*, *p*, *p* | $sp^2$ | 3 | 120° Trigonal planar | $BF_3$ |
| *s*, *p*, *p*, *p* | $sp^3$ | 4 | 109,5° Tetraédrica | CH4, $NH_4^+$ |
| *s*, *p*, *p*, *p*, *d* | $sp^3d$ | 5 | 90° 120° Bipiramidal trigonal | $PCl_5$ |
| *s*, *p*, *p*, *p*, *d*, *d* | $sp^3d^2$ | 6 | 90° 90° Octaédrica | $SF_6$ |

buir um tipo de hibridização adequado ao átomo central da molécula. Os passos a seguir são:

1. Desenhar a estrutura de Lewis da molécula.
2. Prever o arranjo global dos pares de elétrons (tanto pares ligantes como pares isolados) utilizando o modelo RPECV (ver Tabela 10.1).
3. Deduzir o tipo de hibridização do átomo central ao relacionar o arranjo dos pares de elétrons com o arranjo dos orbitais híbridos conforme mostrado na Tabela 10.4.

O Exemplo 10.3 ilustra este procedimento.

## Exemplo 10.3

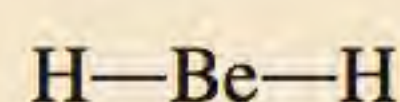
Determine o tipo de hibridização do átomo central (sublinhado) de cada uma das seguintes moléculas: (a) $\underline{Be}H_2$, (b) $\underline{Al}I_3$ e (c) $\underline{P}F_3$. Descreva o processo de hibridização e determine a geometria molecular em cada um dos casos.

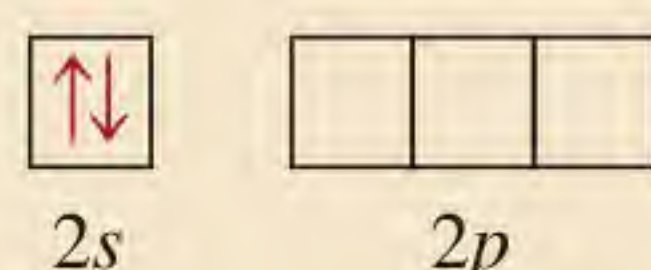
***Estratégia*** Os passos para determinar o tipo de hibridização do átomo central são:

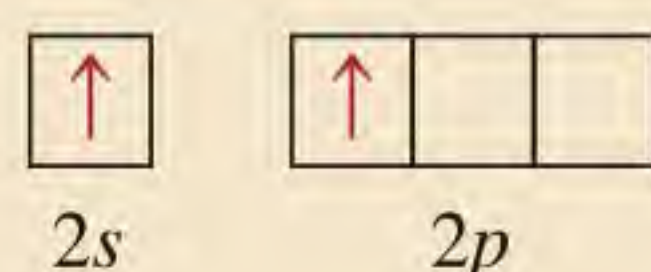
Desenhar a estrutura de Lewis da molécula ⟶ Utilizar o modelo RPECV para determinar o arranjo dos pares de elétrons em torno do átomo central ⟶ Utilizar a Tabela 10.4 para determinar o tipo de hibridização do átomo central

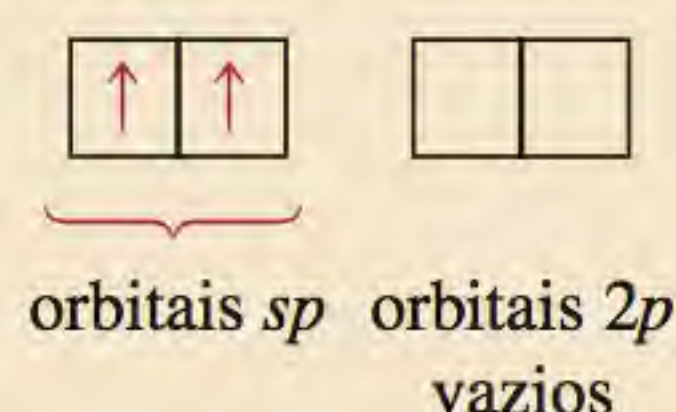
***Solução*** (a) A configuração eletrônica do Be no estado fundamental é $1s^22s^2$ e o átomo de Be tem dois elétrons de valência. A estrutura de Lewis do $BeH_2$ é

H—Be—H

$BeH_2$

Há dois pares ligantes em torno de Be, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é linear. Concluímos que o Be utiliza orbitais híbridos *sp* nas suas ligações com os átomos de H porque os orbitais *sp* têm geometria linear (ver Tabela 10.4). Imaginamos que o processo de hibridização ocorre conforme descrito a seguir. Em primeiro lugar, desenhamos o diagrama orbital para o Be no estado fundamental:

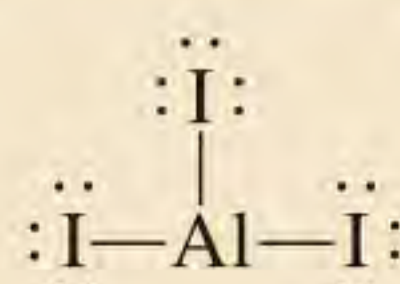
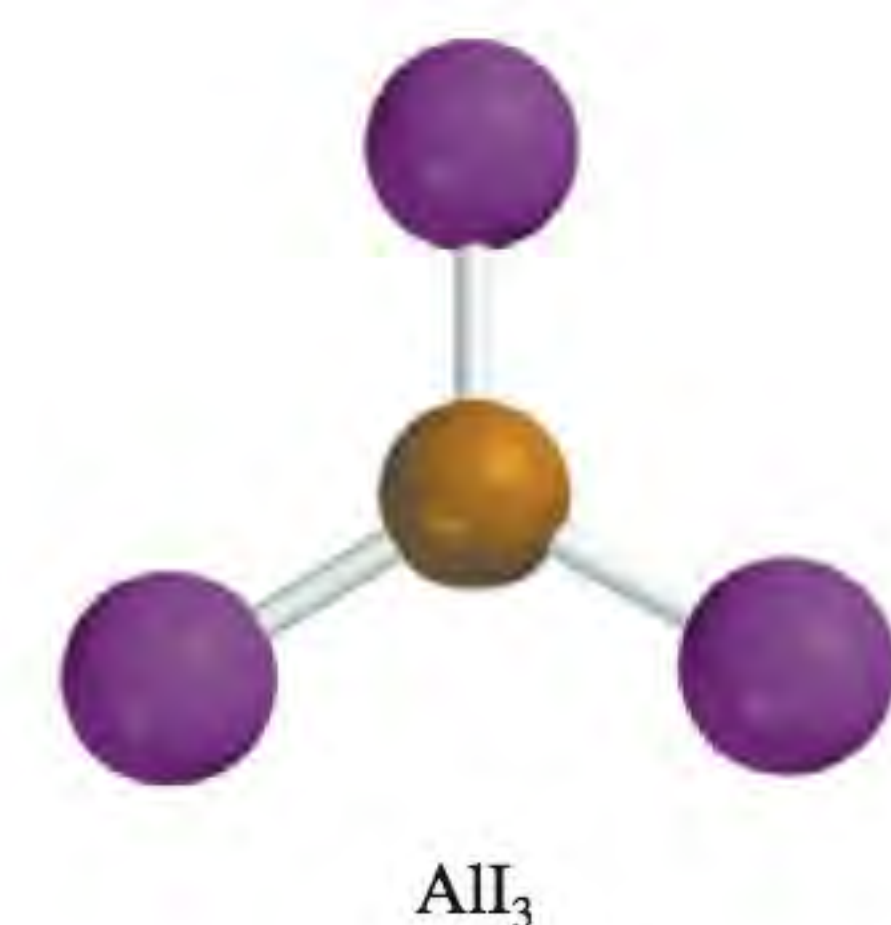
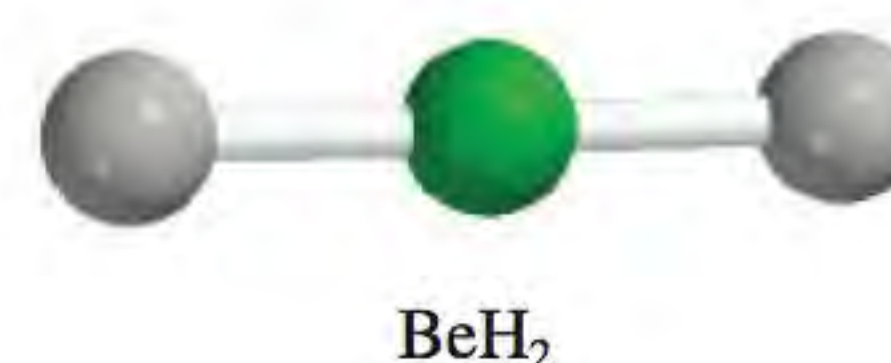
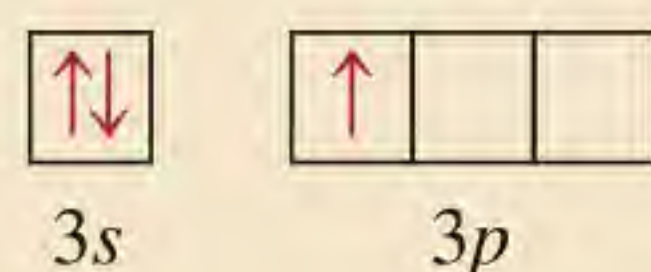
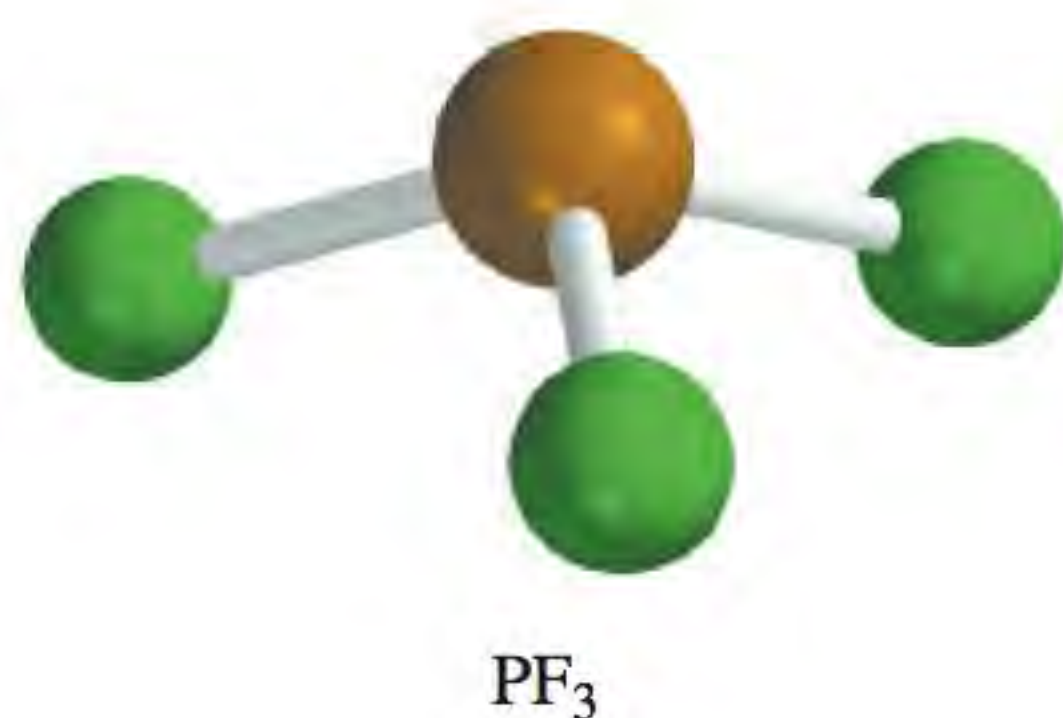
[↑↓] [ | | ]
$2s$ $2p$

Se promovermos um elétron $2s$ para um orbital $2p$, obtemos o estado excitado:

[↑] [↑| | ]
$2s$ $2p$

Em seguida, os orbitais $2s$ e $2p$ misturam-se para formar dois orbitais híbridos *sp:*

[↑|↑] [ | ]
orbitais *sp* orbitais $2p$ vazios

As duas ligações Be—H formam-se por sobreposição dos orbitais *sp* do Be aos orbitais $1s$ dos átomos de H. Assim, a molécula de $BeH_2$ é linear.

(b) A configuração eletrônica do Al no estado fundamental é $[Ne]3s^23p^1$. Logo, o átomo de Al tem três elétrons de valência. A estrutura de Lewis de $AlI_3$ é

```
      ..
     :I:
 ..   |   ..
:I—Al—I:
 ..       ..
```

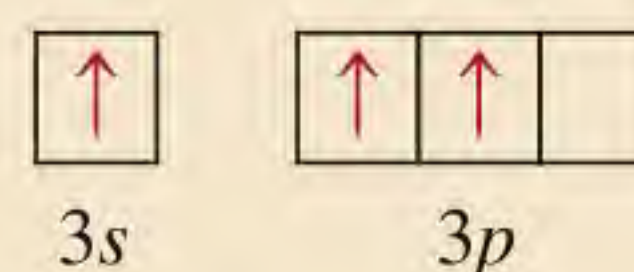
$AlI_3$

Há três pares de elétrons em torno de Al, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é trigonal planar. Concluímos que Al utiliza orbitais híbridos $sp^2$ nas suas ligações com I porque estes orbitais também têm um arranjo trigonal planar (ver Tabela 10.4). O diagrama orbital do átomo de Al no estado fundamental é

[↑↓] [↑| | ]
$3s$ $3p$

(*Continua*)

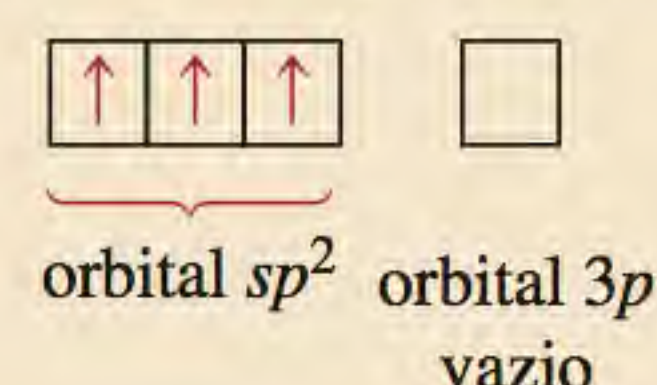
(*Continuação*)

Se promovermos um elétron 3*s* para um orbital 3*p*, obtemos o seguinte estado excitado:

↑   ↑ ↑ □

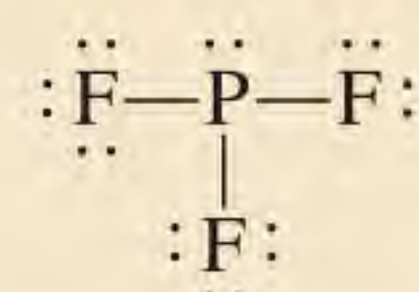
3*s*   3*p*

Os orbitais 3*s* e 3*p* misturam-se então para formar três orbitais híbridos $sp^2$:

↑ ↑ ↑   □

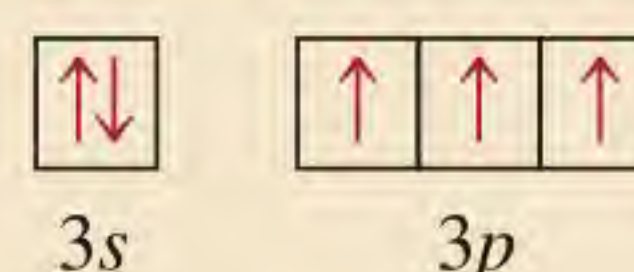
orbital $sp^2$   orbital 3*p* vazio

Os orbitais híbridos $sp^2$ e os orbitais 5*p* do I se sobrepõem para formar três ligações covalentes Al—I. Prevê-se então que a molécula $AlI_3$ seja trigonal planar e que todos os ângulos IAlI sejam de 120°.

(c) A configuração eletrônica do P no estado fundamental é $[Ne]3s^23p^3$. Portanto, o átomo P tem cinco elétrons de valência. A estrutura de Lewis do $PF_3$ é

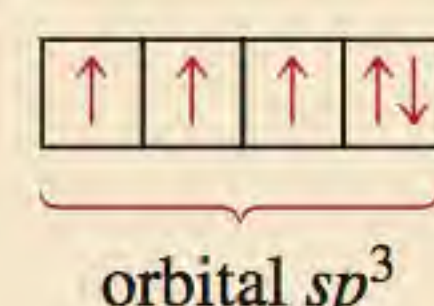
```
 ..   ..   ..
:F — P — F:
 ..   |    ..
     :F:
      ..
```

PF$_3$

Há quatro pares de elétrons em torno de P, portanto, o arranjo dos pares eletrônicos é tetraédrico. Concluímos que P utiliza orbitais híbridos $sp^3$ ao ligar-se a F porque os orbitais $sp^3$ têm um arranjo tetraédrico (ver Tabela 10.4). Imaginamos que o processo de hibridização ocorre conforme descrito a seguir. O diagrama orbital do P no estado fundamental é

↑↓   ↑ ↑ ↑

3*s*   3*p*

Se misturarmos os orbitais 3*s* e 3*p*, obtemos quatro orbitais híbridos $sp^3$.

↑ ↑ ↑ ↑↓

orbital $sp^3$

Tal como no caso da molécula de $NH_3$, um dos orbitais híbridos $sp^3$ é utilizado para acomodar o par isolado do P. Os outros três orbitais híbridos $sp^3$ formam ligações covalentes P—F com os orbitais 2*p* do F. Prevemos então que a geometria da molécula seja piramidal trigonal; o ângulo FPF deverá ser ligeiramente inferior a 109,5°.

**Problemas semelhantes: 10.31, 10.33.**

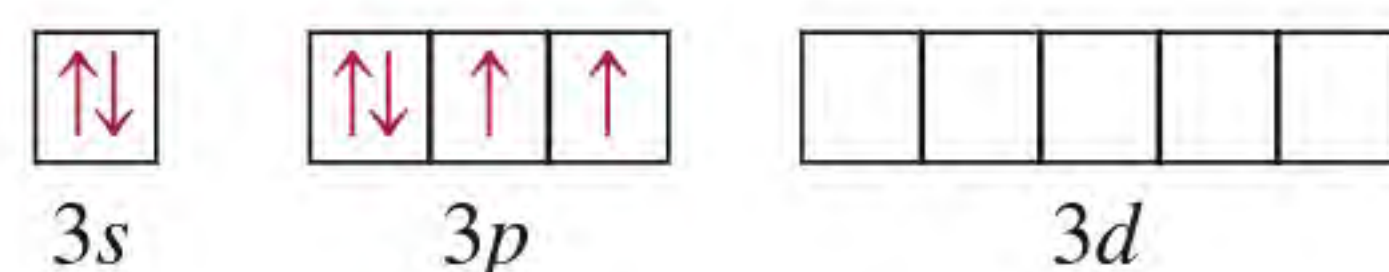
***Exercício*** Determine o tipo de hibridização dos átomos sublinhados em cada um dos seguintes compostos: (a) <u>Si</u>$Br_4$ e (b) <u>B</u>$Cl_3$.

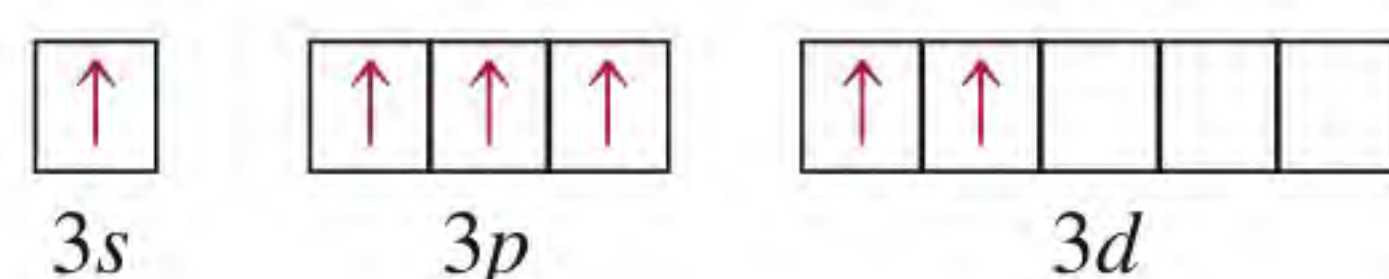
## Hibridização de orbitais *s*, *p* e *d*

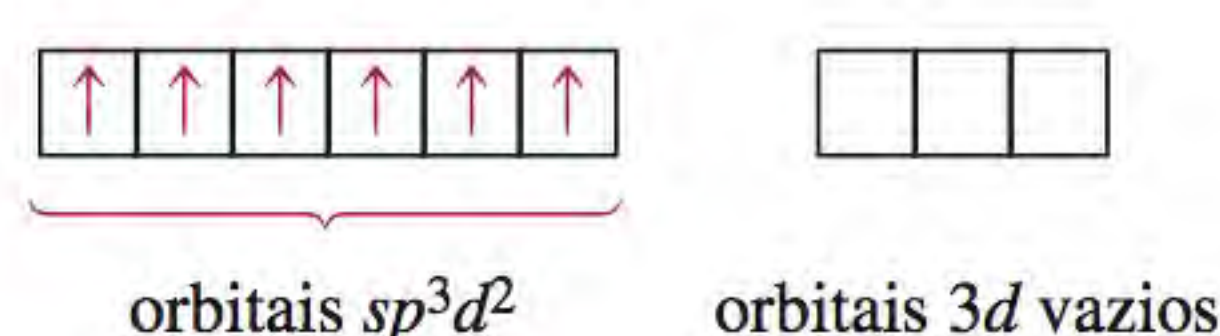
Vimos que a hibridização explica com clareza a formação de ligações que envolvam orbitais *s* e *p*. Para os elementos do terceiro período e seguintes, contudo, nem sempre podemos explicar a geometria molecular se admitirmos apenas a hibridização dos orbitais *s* e *p*. Para compreender a formação de moléculas com geometria bipiramidal trigonal ou octaédrica, por exemplo, teremos de introduzir orbitais *d* no conceito de hibridização.

Considere a molécula de $SF_6$ como exemplo. Vimos na Seção 10.1 que esta molécula tem geometria octaédrica, pois esse é também o arranjo dos seis pares de elétrons em torno do átomo central. A Tabela 10.4 mostra que o átomo de S em

$SF_6$ tem hibridização $sp^3d^2$. A configuração eletrônica do S no estado fundamental é $[Ne]3s^23p^4$. Focando apenas os elétrons de valência, temos o diagrama orbital

[↑↓] [↑↓|↑|↑] [ | | | | ]
$3s$ $3p$ $3d$

Como o nível $3d$ tem energia bastante próxima dos níveis $3s$ e $3p$, podemos promover um elétron $s$ e um elétron $p$ para dois orbitais $3d$:

[↑] [↑|↑|↑] [↑|↑| | | ]
$3s$ $3p$ $3d$

A mistura do orbital $3s$ com os três orbitais $3p$ e com os dois orbitais $3d$ gera seis orbitais híbridos $sp^3d^2$:

[↑|↑|↑|↑|↑|↑] [ | | ]
orbitais $sp^3d^2$ orbitais $3d$ vazios

As seis ligações S—F são formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos do átomo S aos orbitais $2p$ dos átomos de F. Uma vez que há 12 elétrons ao redor do átomo S, a regra do octeto é violada. A utilização de orbitais $d$, além dos orbitais $s$ e $p$, para formar um octeto expandido (ver Seção 9.9) é um exemplo de *expansão da camada de valência.* Ao contrário do que acontece com os elementos do terceiro período, os elementos do segundo período não possuem níveis $2d$, assim, nunca poderão expandir as suas camadas de valência. (Lembre-se de que, quando $n = 2$, $l$ pode assumir os valores 0 ou 1. Assim, só podemos ter orbitais $2s$ e $2p$.) Consequentemente, os átomos dos elementos do segundo período nunca podem ser rodeados por mais de oito elétrons nos seus compostos.

O Exemplo 10.4 mostra um caso de expansão da camada de valência de um elemento do terceiro período.

$SF_6$

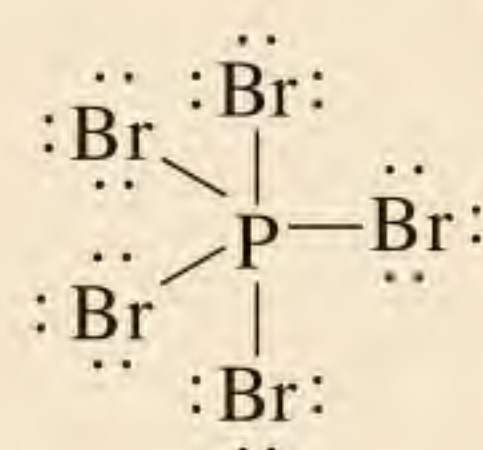
$sp^3d^2$ lê-se "s-p três d dois".

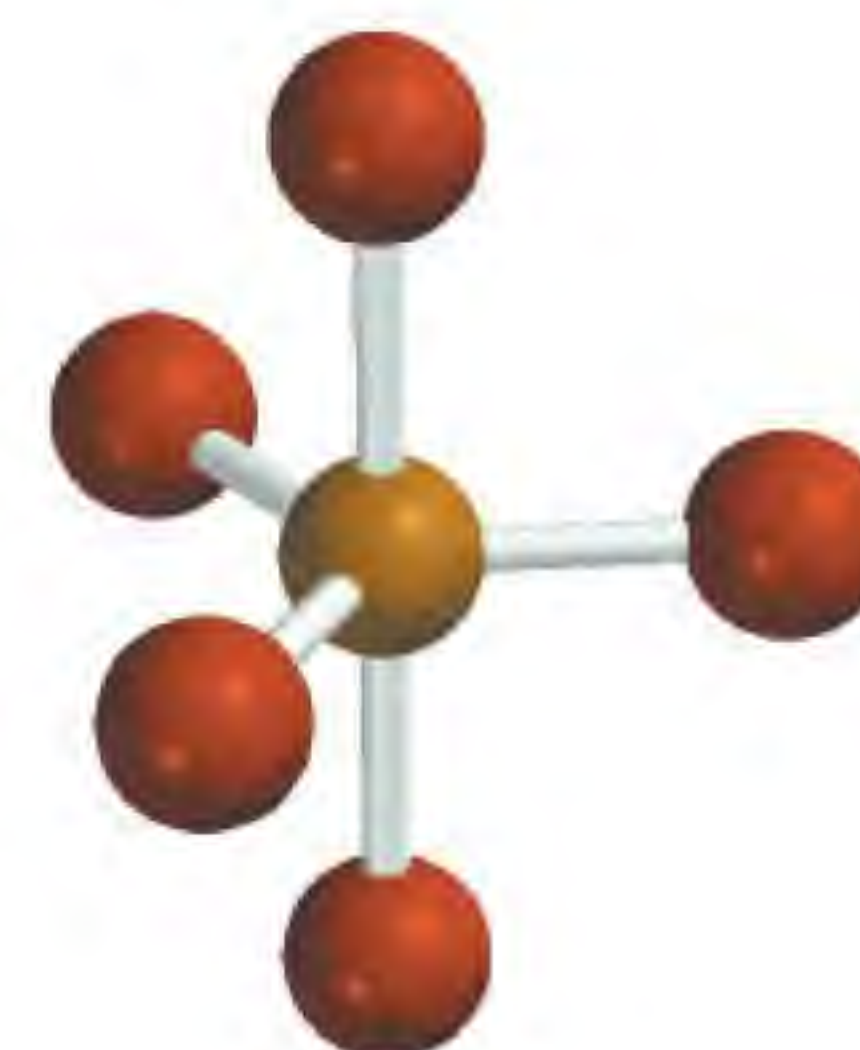
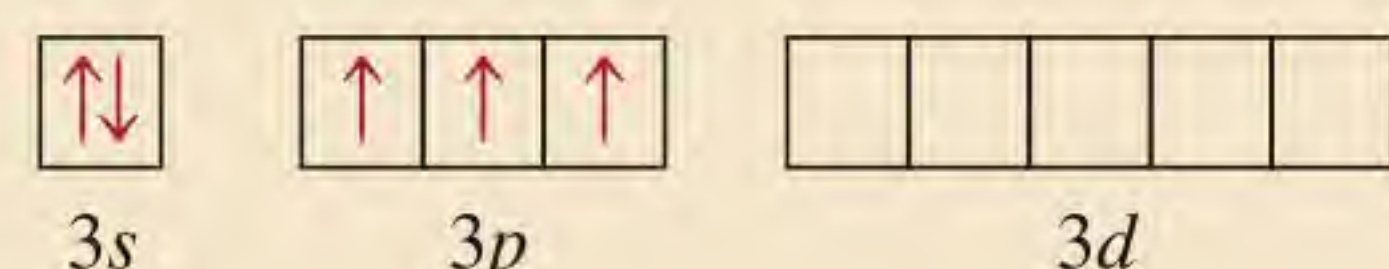
## Exemplo 10.4

Descreva o tipo de hibridização do fósforo no pentabrometo de fósforo ($PBr_5$).

***Estratégia*** Siga o mesmo procedimento do Exemplo 10.3.

***Solução*** A configuração eletrônica do P no estado fundamental é $[Ne]3s^23p^3$. Portanto, o átomo de P tem cinco elétrons de valência. A estrutura de Lewis de $PBr_5$ é

```
      :Br:
:Br:   |
    \  |
      P—Br:
    /  |
:Br:   |
      :Br:
```

Há cinco pares de elétrons em torno de P, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é bipiramidal trigonal. Concluímos que P utiliza orbitais híbridos $sp^3d$ ao formar uma ligação com os átomos de bromo, uma vez que os orbitais híbridos $sp^3d$ têm geometria bipiramidal trigonal (ver Tabela 10.4). Imaginamos que o processo de hibridização ocorre conforme descrito a seguir. O diagrama orbital do átomo P no estado fundamental é

[↑↓] [↑|↑|↑] [ | | | | ]
$3s$ $3p$ $3d$

$PBr_5$

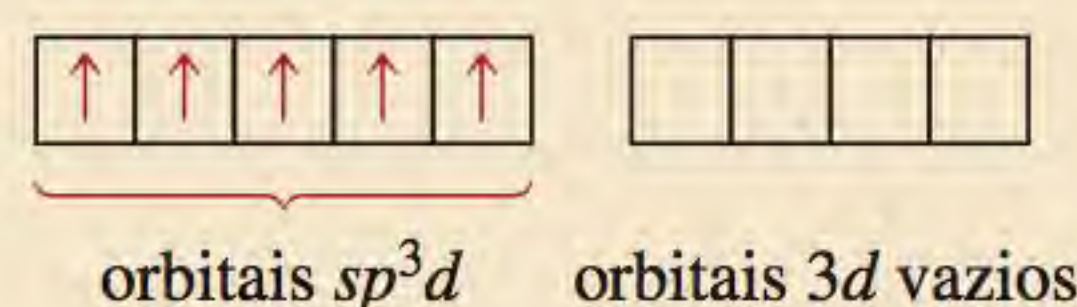
(*Continua*)

(*Continuação*)

Se promovermos um elétron 3*s* para um orbital 3*d* obtemos o seguinte estado excitado:

3*s* 3*p* 3*d*

A mistura de um orbital 3*s* com três orbitais 3*p* e um orbital 3*d* gera cinco orbitais híbridos $sp^3d$:

orbitais $sp^3d$ orbitais 3*d* vazios

Estes orbitais híbridos se sobrepõem aos orbitais 4*p* do Br para formar cinco ligações covalentes P—Br. Como não há pares isolados no átomo de P, a geometria da molécula de $PBr_5$ será bipiramidal trigonal.

Problema semelhante: 10.40.

***Exercício*** Descreva o tipo de hibridização de Se em $SeF_6$.

## *Revisão de conceitos*

Qual é a hibridização do Xe em $XeF_4$ (ver Exemplo 9.12 na p. 398)?

Estado fundamental 2*s* 2*p*

Promoção de elétron 2*s* 2*p*

$sp^2$-Estado de hibridização orbitais $sp^2$ $2p_z$

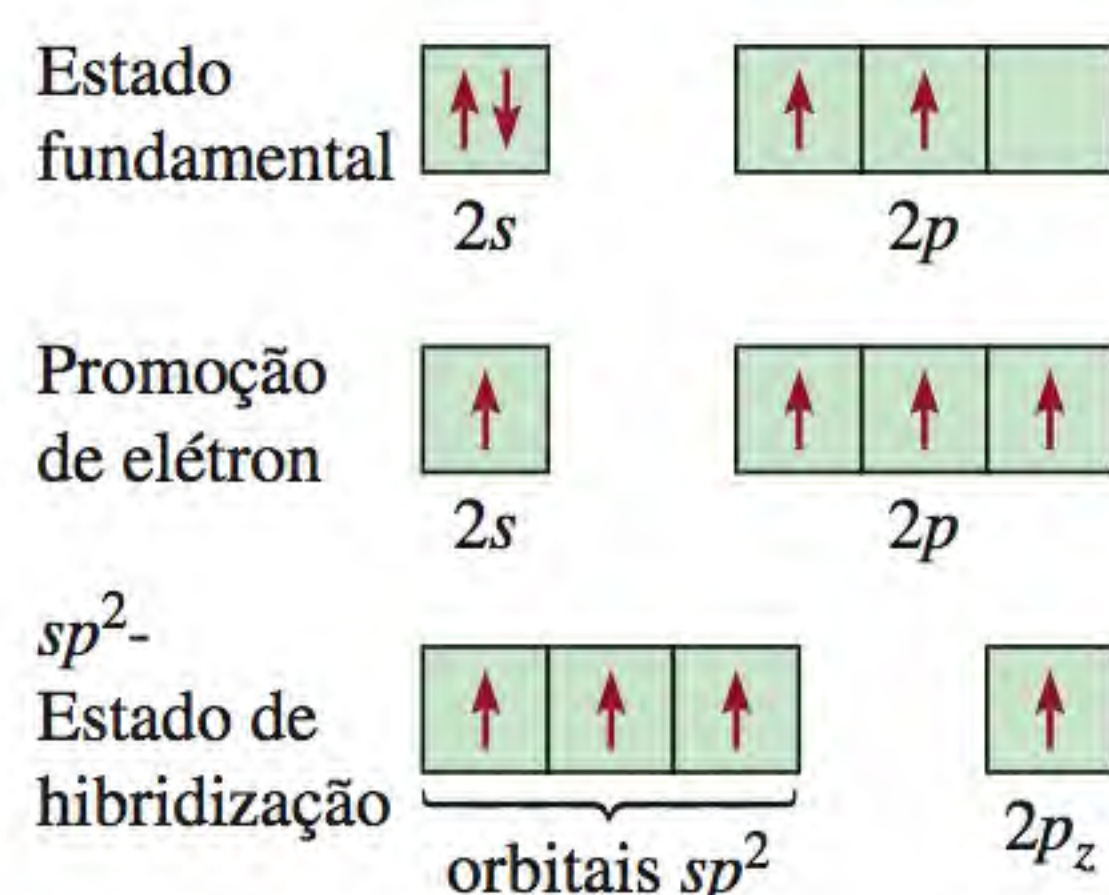



**Figura 10.14** Hibridização $sp^2$ de um átomo de carbono. O orbital 2*s* combina-se apenas com dois dos três orbitais 2*p* para dar origem a três orbitais híbridos $sp^2$ equivalentes. O processo deixa um elétron em um orbital não hibridizado, o orbital $2p_z$.

## 10.5 Hibridização em moléculas com ligações duplas e triplas

O conceito de hibridização também é útil para moléculas com ligações duplas e triplas. Considere, por exemplo, a molécula de etileno, $C_2H_4$. No Exemplo 10.1 vimos que a molécula $C_2H_4$ contém uma ligação dupla carbono-carbono e tem geometria plana. Podemos explicar a geometria e as ligações no etileno se admitirmos que cada átomo de carbono tem uma hibridização $sp^2$. A Figura 10.14 mostra diagramas orbitais deste processo de hibridização. Supomos que apenas os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ se combinam com o orbital 2*s* e que o orbital $2p_z$ permanece inalterado. A Figura 10.15 mostra que o orbital $2p_z$ é perpendicular ao plano dos orbitais híbridos. Agora, como explicar a ligação entre os átomos de carbono? Como mostra a Figura 10.16 (a), cada átomo de carbono usa os três orbitais híbridos $sp^2$ para formar duas ligações com os orbitais 1*s* de dois átomos de hidrogênio e uma ligação com o orbital híbrido $sp^2$ do átomo de carbono adjacente. Além disso, os dois orbitais $2p_z$ não hibridizados dos átomos de carbono se sobrepõem lateralmente e formam outra ligação [Figura 10.16 (b)].

Animação
Ligações sigma e pi

Há dois tipos de ligação covalente na molécula de $C_2H_4$. As três ligações formadas pelos átomos de C na Figura 10.16 (a) são todas ***ligações sigma (ligações σ)***, isto é, ligações covalentes formadas pela sobreposição frontal entre os orbitais, o que leva a uma concentração da densidade eletrônica entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. O segundo tipo de ligação, designado por ***ligação pi (ligação π)***, é definido como uma ligação covalente formada por orbitais que se sobrepõem lateralmente, o que leva a uma concentração da densidade eletrônica acima e abaixo do plano que contém os núcleos dos átomos que participam da ligação. Como se observa na Figura 10.16 (b), os dois átomos de C formam uma ligação pi. É a formação desta ligação pi que confere ao etileno a sua geometria plana. A Figura 10.16 (c) mostra a orientação das ligações sigma e pi.

A Figura 10.17 mostra uma alternativa para representar a molécula plana $C_2H_4$ e o processo de formação da ligação pi. Embora representemos normalmente a ligação dupla carbono-carbono por C═C (como fazemos em uma estrutura de Lewis), é importante não esquecer que as duas ligações covalentes são diferentes: uma é uma ligação sigma e a outra é uma ligação pi. De fato, as entalpias de ligação são 270 kJ/mol e 350 kJ/mol para a ligação pi carbono-carbono e para a ligação sigma carbono-carbono, respectivamente.

A molécula de acetileno ($C_2H_2$) contém uma ligação tripla carbono-carbono. Como a molécula é linear, podemos explicar sua geometria e ligações se admitirmos que cada átomo de carbono tem uma hibridização *sp* que resulta da mistura de seus orbitais 2*s* e $2p_x$ (Figura 10.18). Como mostra a Figura 10.19, os dois orbitais híbridos *sp* de cada átomo de carbono formam uma ligação sigma com o orbital 1*s* do hidrogênio e outra ligação sigma com o outro átomo de carbono. Além disso, formam-se duas ligações pi por sobreposição lateral dos dois orbitais $2p_y$ e $2p_z$ não híbridos. Assim, a ligação C≡C é formada por uma ligação sigma e duas ligações pi.

A seguinte regra ajuda a prever o tipo de hibridização em moléculas com ligações múltiplas: se o átomo central formar uma ligação dupla, a sua hibridização é $sp^2$; se formar duas ligações duplas ou uma ligação tripla, a sua hibridização é *sp*. Note que esta regra só se aplica a átomos de elementos do segundo período. Os átomos de elementos a partir do terceiro período que formam ligações múltiplas constituem um problema mais complexo e não serão tratados aqui.

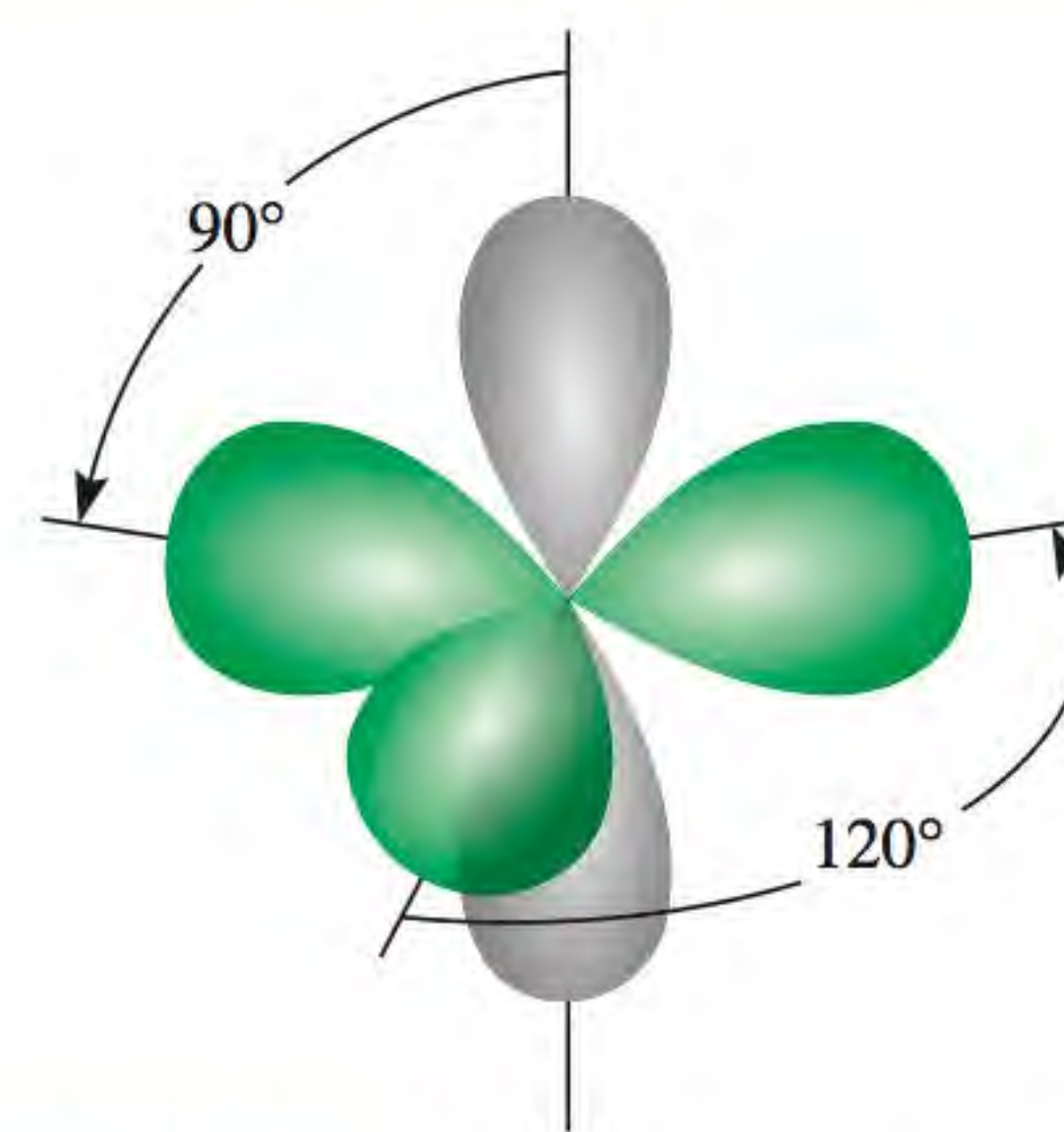



**Figura 10.15** Cada átomo de carbono na molécula $C_2H_4$ tem três orbitais híbridos $sp^2$ (verde) e um orbital atômico puro $2p_z$ (cinzento) que é perpendicular ao plano dos orbitais híbridos.

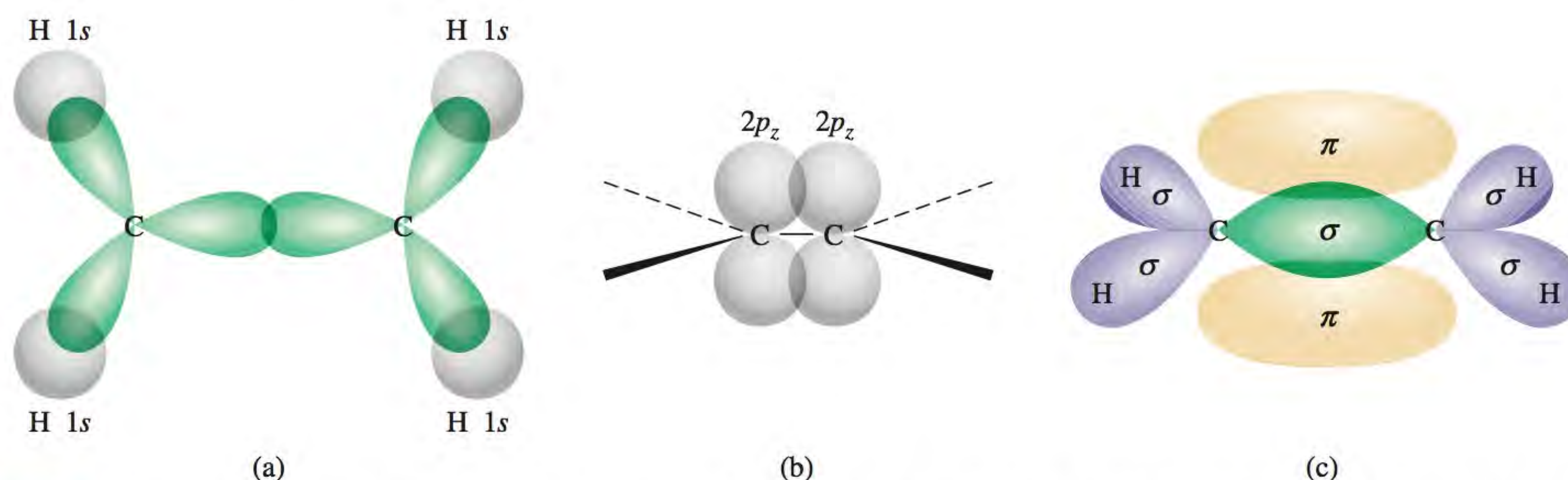



**Figura 10.16** Formação das ligações na molécula de etileno, $C_2H_4$. (a) Vista de cima das ligações sigma entre os átomos de carbono e entre os átomos de carbono e de hidrogênio. A molécula é plana, pois os átomos encontram-se todos no mesmo plano. (b) Vista lateral mostrando como se forma uma ligação pi por sobreposição lateral dos dois orbitais $2p_z$ dos dois átomos de carbono. (c) As interações em (a) e (b) levam à formação das ligações sigma e pi no etileno. Repare que a nuvem eletrônica que corresponde à ligação pi se situa acima e abaixo do plano da molécula.

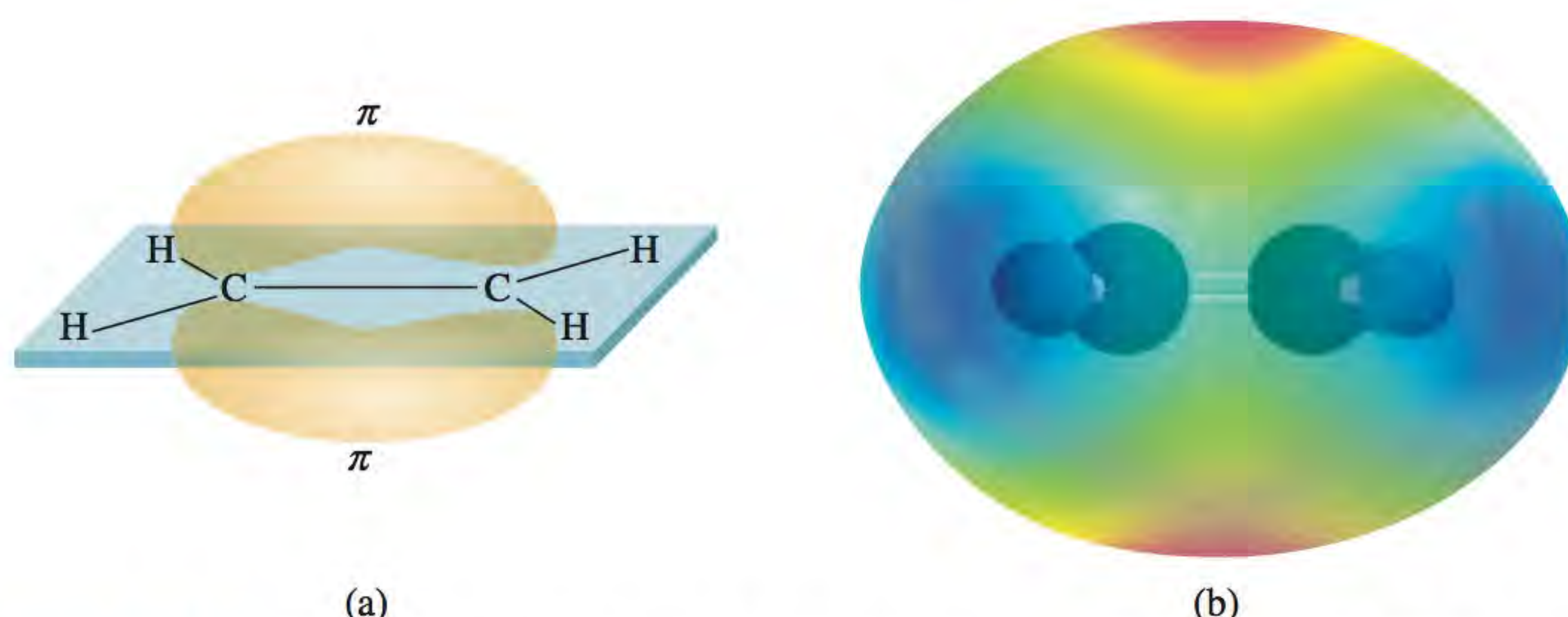



**Figura 10.17** Outra vista da formação da ligação pi na molécula de $C_2H_4$. Repare que os seis átomos estão todos no mesmo plano. É a sobreposição dos orbitais $2p_z$ que torna a molécula plana.

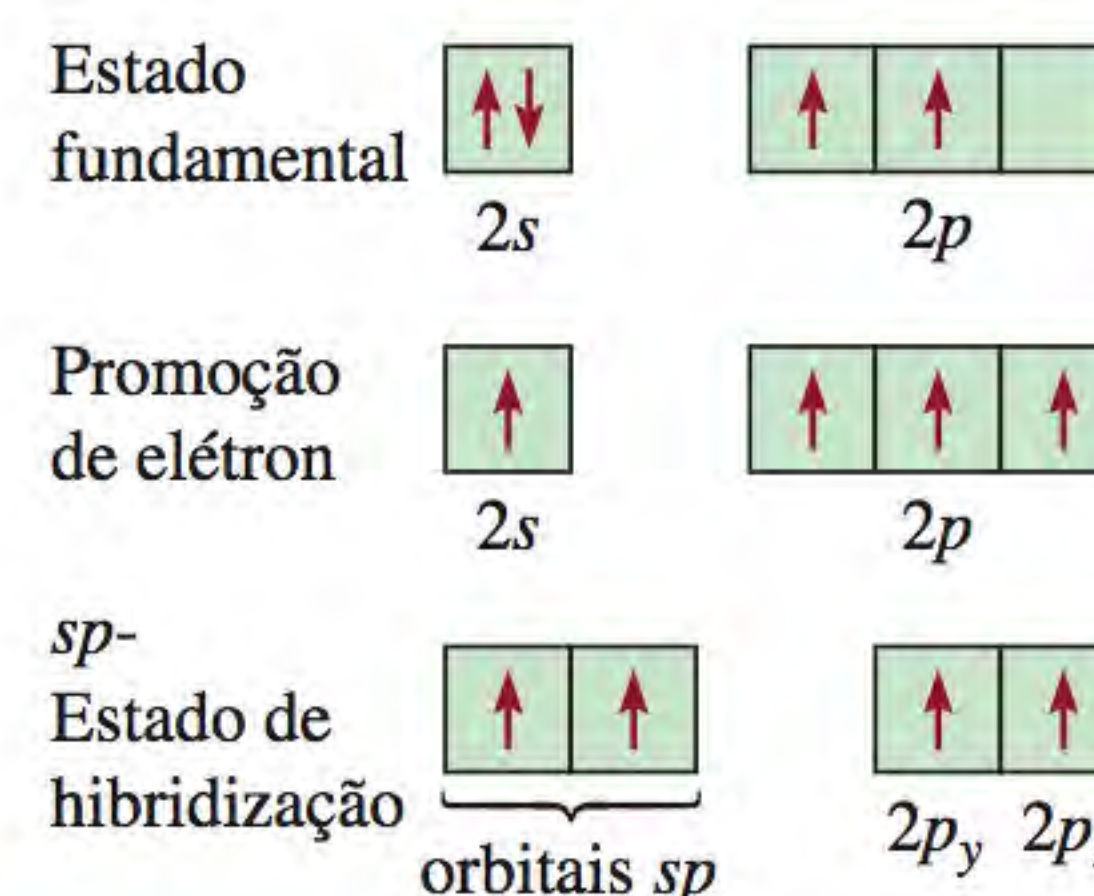



**Figura 10.18** Hibridização *sp* de um átomo de carbono. O orbital 2*s* mistura-se apenas com um orbital 2*p* para formar dois orbitais híbridos *sp*. Este processo deixa um elétron em cada um dos dois orbitais atômicos puros, os orbitais $2p_y$ e $2p_z$.

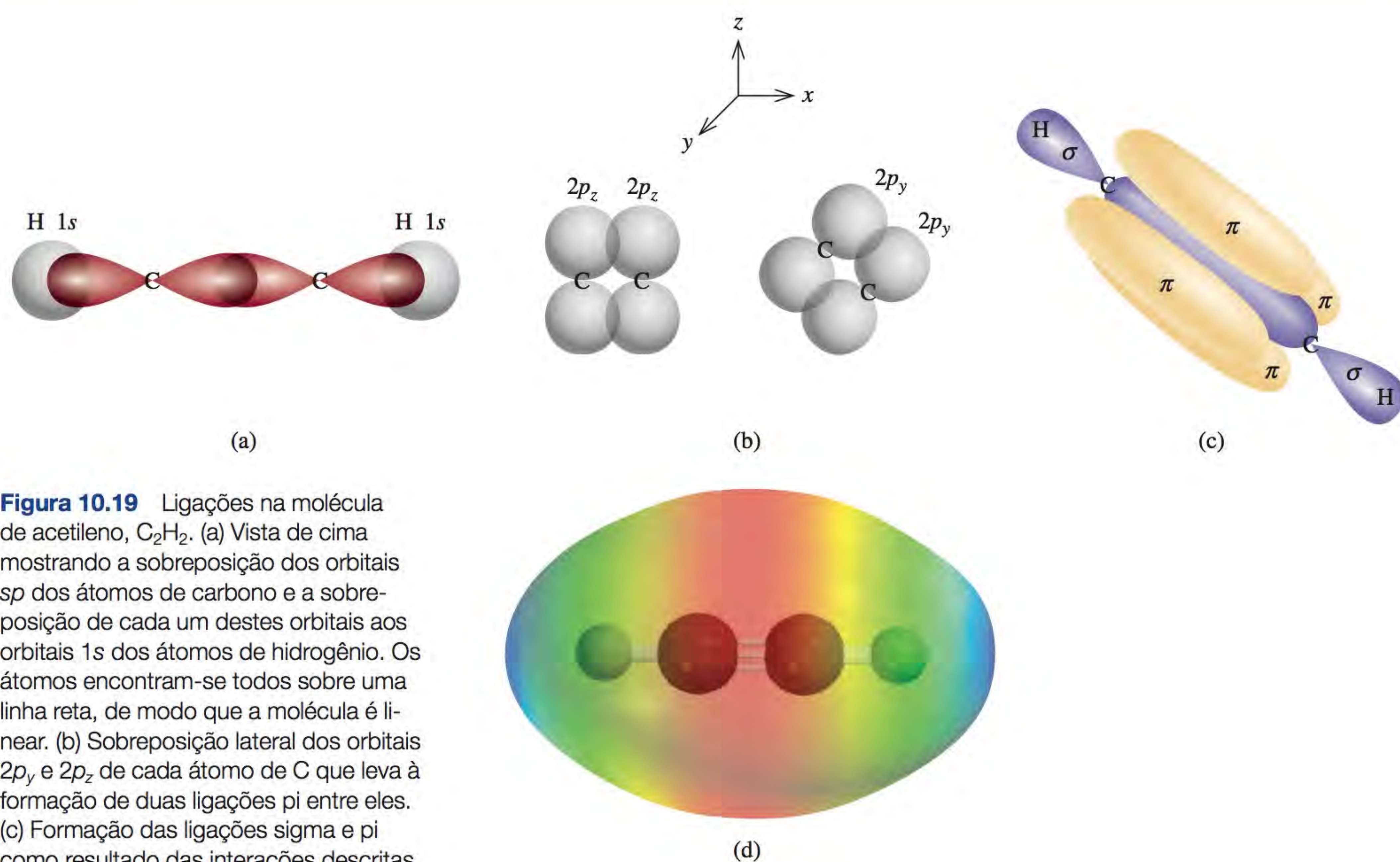
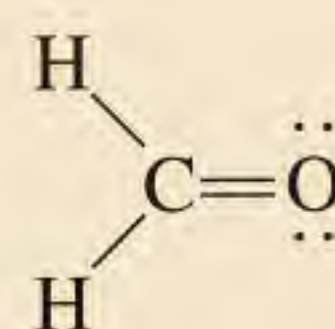



Figura 10.19 Ligações na molécula de acetileno, $C_2H_2$. (a) Vista de cima mostrando a sobreposição dos orbitais *sp* dos átomos de carbono e a sobreposição de cada um destes orbitais aos orbitais 1*s* dos átomos de hidrogênio. Os átomos encontram-se todos sobre uma linha reta, de modo que a molécula é linear. (b) Sobreposição lateral dos orbitais $2p_y$ e $2p_z$ de cada átomo de C que leva à formação de duas ligações pi entre eles. (c) Formação das ligações sigma e pi como resultado das interações descritas em (a) e (b). (d) Mapa do potencial eletrostático de $C_2H_2$.

$CH_2O$

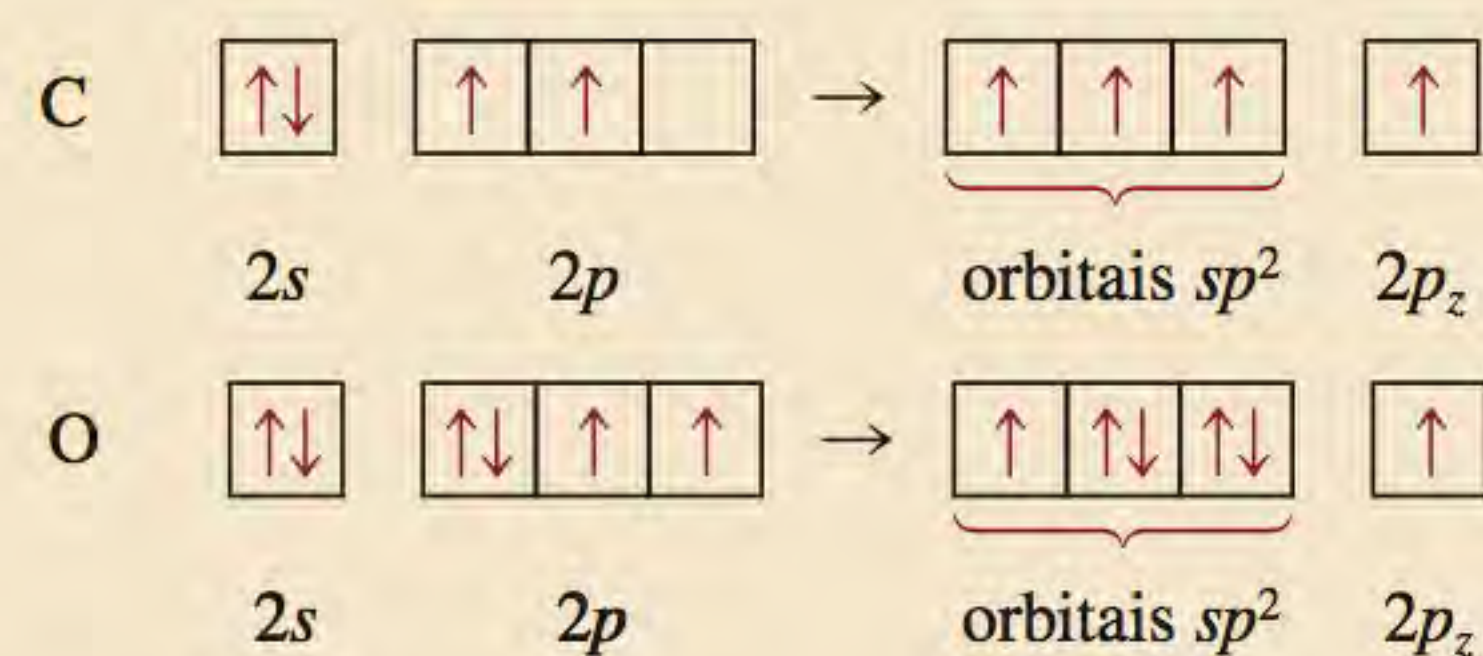
## Exemplo 10.5

Descreva a formação das ligações químicas na molécula de formaldeído cuja estrutura de Lewis é

$$\begin{matrix} H \\ & \diagdown \\ & & C{=}\ddot{\underset{..}{O}} \\ & \diagup \\ H \end{matrix}$$

Suponha que o átomo O tem uma hibridização $sp^2$.

*Estratégia* Siga o procedimento do Exemplo 10.3.

*Solução* Há três pares de elétrons em torno do átomo de C, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é trigonal planar. (Lembre-se de que, no modelo RPECV, uma ligação dupla é tratada como se fosse uma ligação simples.) Concluímos que o átomo C usa orbitais híbridos $sp^2$ ao formar ligações porque estes orbitais híbridos têm um arranjo trigonal planar (ver Tabela 10.4). Imaginamos o processo de hibridização de C e de O conforme descrito a seguir.

| | 2*s* | 2*p* | → | orbitais $sp^2$ | $2p_z$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C | ↑↓ | ↑ ↑ ☐ | → | ↑ ↑ ↑ | ↑ |
| O | ↑↓ | ↑↓ ↑ ↑ | → | ↑ ↑↓ ↑↓ | ↑ |

O carbono tem um elétron em cada um dos três orbitais $sp^2$ que são usados para formar ligações sigma com os átomos de H e de O. Há também um elétron no orbital $2p_z$, o qual forma uma ligação pi com o oxigênio. Dois dos orbitais híbridos $sp^2$ do oxigênio têm dois elétrons cada. Estes são os pares isolados do oxigênio. O seu terceiro orbital híbrido $sp^2$ com apenas um elétron é utilizado para formar uma ligação

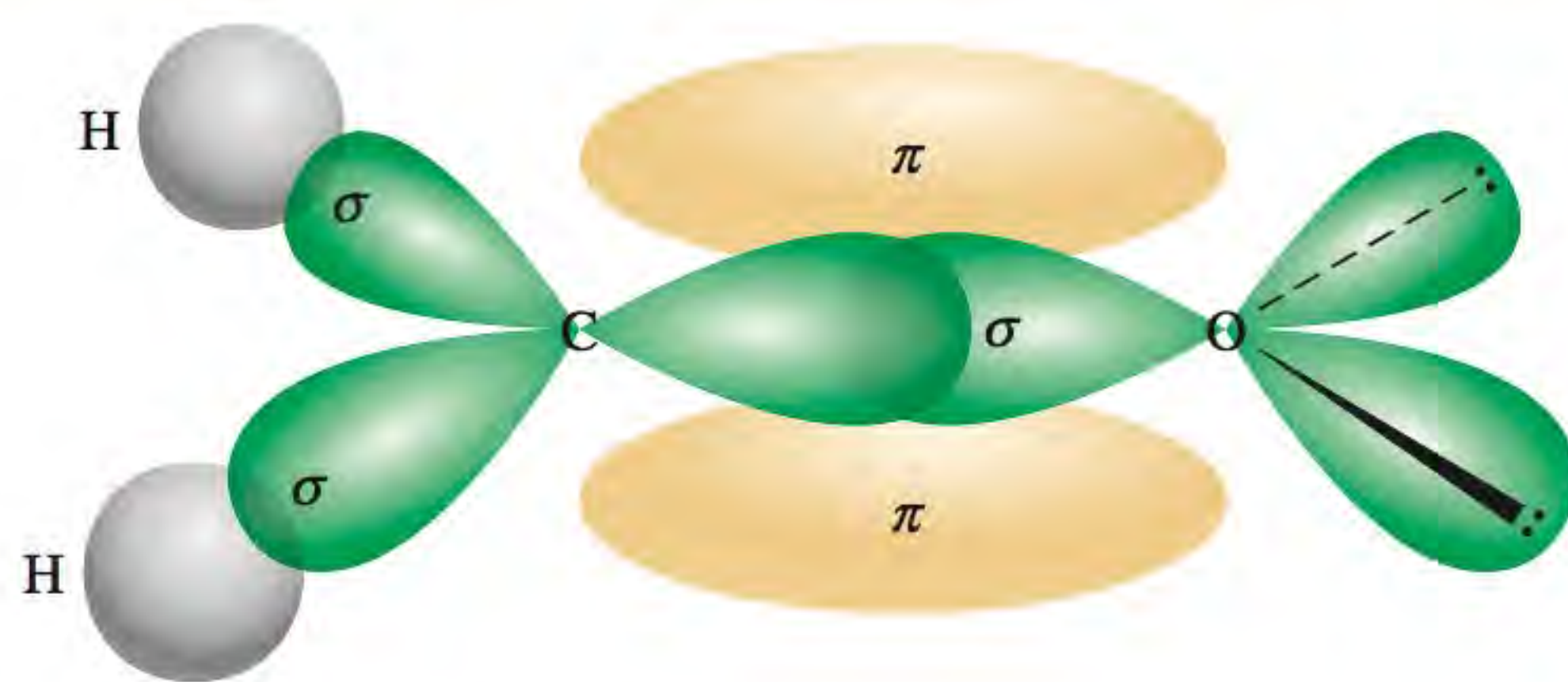



**Figura 10.20** Ligações na molécula de formaldeído. Forma-se uma ligação sigma por sobreposição do orbital híbrido $sp^2$ do carbono ao orbital híbrido $sp^2$ do oxigênio; forma-se uma ligação pi por sobreposição dos orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono e de oxigênio. Os dois pares isolados do oxigênio ocupam os outros dois orbitais $sp^2$ do mesmo átomo.

sigma com o carbono. O orbital $2p_z$ do oxigênio (com um elétron) se sobrepõe com o orbital $2p_z$ do carbono para formar uma ligação pi (Figura 10.20).

***Exercício*** Descreva as ligações químicas na molécula de cianeto de hidrogênio, HCN. Suponha que N tem hibridização *sp*.

**Problemas semelhantes: 10.36, 10.37, 10.39.**

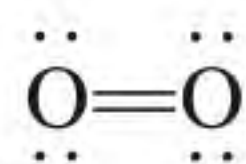
### Revisão de conceitos

Quais dos seguintes pares de orbitais atômicos de átomos adjacentes podem se sobrepor para formar uma ligação sigma? E uma ligação pi? Quais não podem se sobrepor e, portanto, não formam ligações? Suponha que o eixo *x* é o eixo internuclear, ou seja, a linha que une os núcleos dos dois átomos: (a) $1s$ e $2s$; (b) $1s$ e $2p_x$; (c) $2p_y$ e $2p_y$; (d) $3p_y$ e $3p_z$; (e) $2p_x$ e $3p_x$.

## 10.6 Teoria dos orbitais moleculares

A teoria da ligação de valência é um dos dois métodos mecânico-quânticos utilizados para explicar a formação das ligações químicas nas moléculas. Ela se baseia na sobreposição espacial de orbitais atômicos para explicar, pelo menos qualitativamente, a estabilidade das ligações covalentes. Recorrendo ao conceito de hibridização, a teoria da ligação de valência explica as geometrias moleculares previstas pelo modelo RPECV. Contudo, a hipótese de que os elétrons em uma molécula ocupam os orbitais atômicos dos átomos isolados só pode ser uma aproximação, pois cada elétron ligante em uma molécula deve ocupar um orbital que é característico da molécula como um todo.

Em alguns casos, a teoria da ligação de valência não pode explicar satisfatoriamente algumas das propriedades das moléculas determinadas experimentalmente. Considere a molécula de oxigênio, cuja estrutura de Lewis é

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

De acordo com esta descrição, todos os elétrons de $O_2$ estão emparelhados e, portanto, a molécula deveria ser diamagnética. No entanto, verifica-se experimentalmente que a molécula de oxigênio é paramagnética com dois elétrons desemparelhados (Figura 10.21). Este resultado sugere a existência de uma deficiência fundamental na teoria da ligação de valência, a qual justifica a procura de um enfoque alternativo às ligações químicas, capaz de explicar as propriedades das moléculas, incluindo a de $O_2$.

As propriedades das moléculas (e, particularmente, as propriedades magnéticas) são por vezes mais bem explicadas por outra teoria mecânico-quântica, chamada de *teoria dos orbitais moleculares (TOM)*. A teoria dos orbitais moleculares descreve as ligações covalentes por meio de ***orbitais moleculares***, os quais *resultam da interação entre os orbitais atômicos dos átomos envolvidos na ligação e*

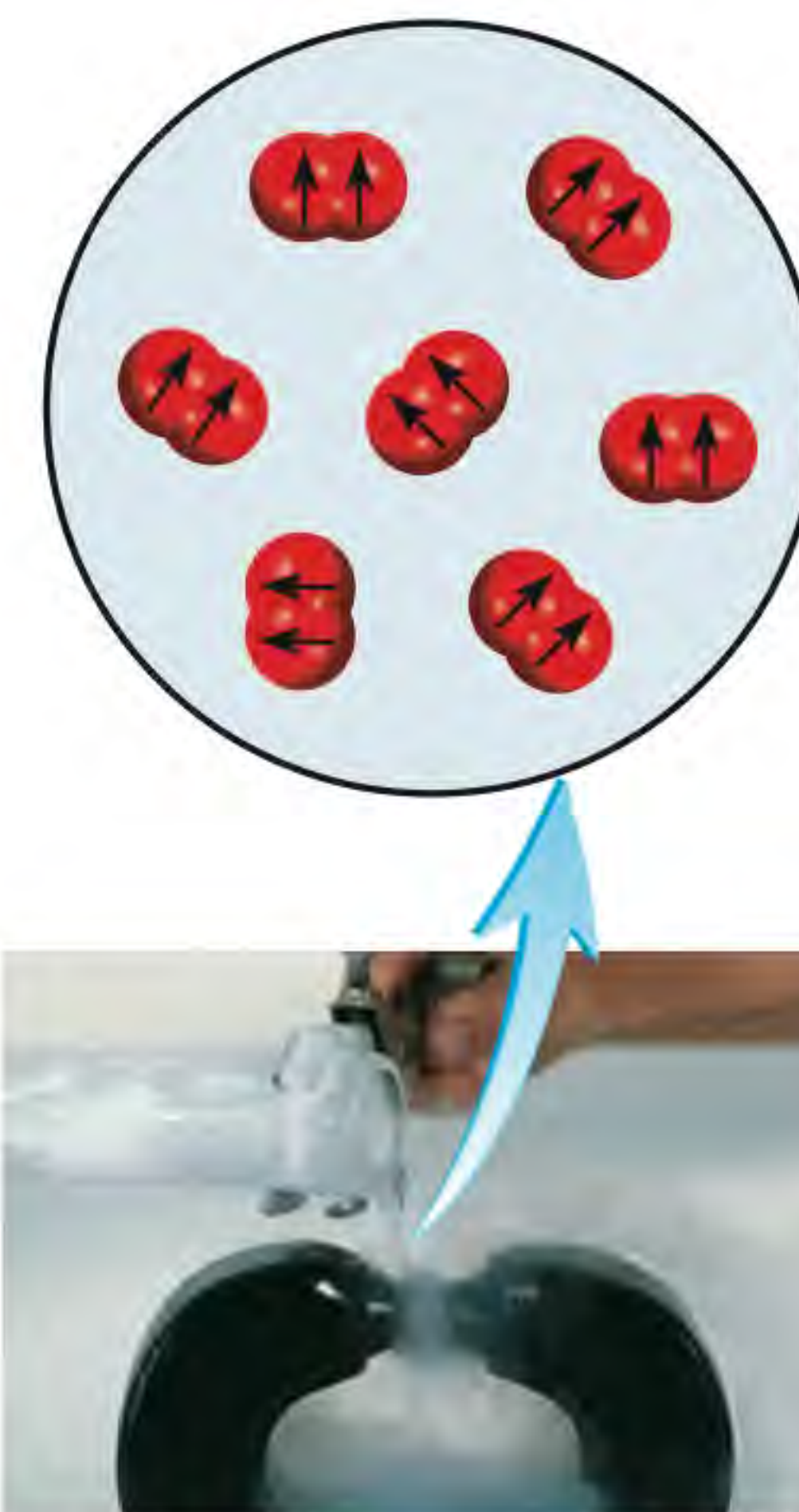
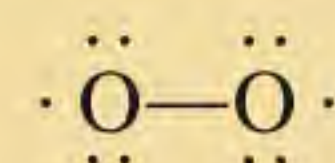



**Figura 10.21** Como as moléculas de $O_2$ são paramagnéticas, o oxigênio líquido é atraído pelos polos de um ímã.

*estão associados à molécula como um todo.* A diferença entre um orbital molecular e um orbital atômico é que este último está apenas associado a um átomo.

### Revisão de conceitos

Uma maneira de explicar o fato de uma molécula de $O_2$ conter dois elétrons desemparelhados é desenhando a seguinte estrutura de Lewis:

$$\cdot\ddot{\underset{..}{O}}—\ddot{\underset{..}{O}}\cdot$$

Sugira duas razões para justificar por que esta estrutura é insatisfatória.

## Orbitais moleculares ligantes e antiligantes

De acordo com a *TOM*, a sobreposição dos orbitais 1*s* de dois átomos de hidrogênio leva à formação de dois orbitais moleculares: um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante. Um ***orbital molecular ligante*** tem *menor energia e maior estabilidade do que os orbitais atômicos a partir dos quais se formou.* Um ***orbital molecular antiligante*** tem *maior energia e menor estabilidade do que os orbitais atômicos a partir dos quais se formou.* Como as designações "ligante" e "antiligante" sugerem, se colocarmos elétrons em um orbital molecular ligante, obtemos uma ligação covalente estável mas, se os colocarmos em um orbital molecular antiligante, obtemos uma ligação instável.

Em um orbital molecular ligante, a densidade eletrônica é máxima entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. Por outro lado, em um orbital molecular antiligante, a densidade eletrônica é mínima (zero) entre os núcleos dos átomos. Podemos compreender esta diferença se nos recordarmos de que os elétrons em orbitais têm características ondulatórias. As ondas possuem uma propriedade única que permite que ondas do mesmo tipo interajam de modo que a onda resultante tenha uma amplitude superior ou inferior à das ondas que interagiram. No primeiro caso, chamamos essa interação de *interferência construtiva*; no segundo caso, trata-se de uma *interferência destrutiva* (Figura 10.22).

Onda 1 | Onda 2 | Soma de 1 e 2 (a)

Onda 1 | Onda 2 | Soma de 1 e 2 (b)

**Figura 10.22** Interferência construtiva (a) e interferência destrutiva (b) de duas ondas com o mesmo comprimento de onda e amplitude.

A formação de orbitais moleculares ligantes corresponde à interferência construtiva (o aumento da amplitude da onda é análogo ao acúmulo da densidade eletrônica entre os dois núcleos). A formação de orbitais moleculares antiligantes corresponde à interferência destrutiva (a diminuição da amplitude da onda é análoga ao decréscimo da densidade eletrônica entre os dois núcleos). As interações construtiva e destrutiva entre os dois orbitais 1*s* na molécula $H_2$ conduzem à formação de um orbital molecular sigma ligante ($\sigma_{1s}$) e de um orbital molecular sigma antiligante ($\sigma^{\star}_{1s}$):

orbital molecular sigma ligante → $\sigma_{1s}$ ← formado de orbitais 1*s*

orbital molecular sigma antiligante → $\sigma^{\star}_{1s}$ ← formado de orbitais 1*s*

em que o asterisco representa um orbital molecular antiligante.

Em um ***orbital molecular sigma*** (ligante ou antiligante), *a densidade eletrônica está concentrada simetricamente em torno do eixo entre os dois núcleos dos átomos envolvidos na ligação.* Forma-se uma ligação sigma quando dois elétrons ocupam um orbital molecular sigma (ver Seção 10.5). Lembre-se de que uma ligação covalente simples (por exemplo, H—H ou F—F) é quase sempre uma ligação sigma.

Energia
Átomo
$1s$
Molécula
$\sigma^{\star}_{1s}$
$\sigma_{1s}$
Átomo
$1s$
(a)

Interação destrutiva
Orbital molecular sigma antiligante ($\sigma^{\star}_{1s}$)
Interação construtiva
Orbital molecular sigma ligante ($\sigma_{1s}$)
(b)

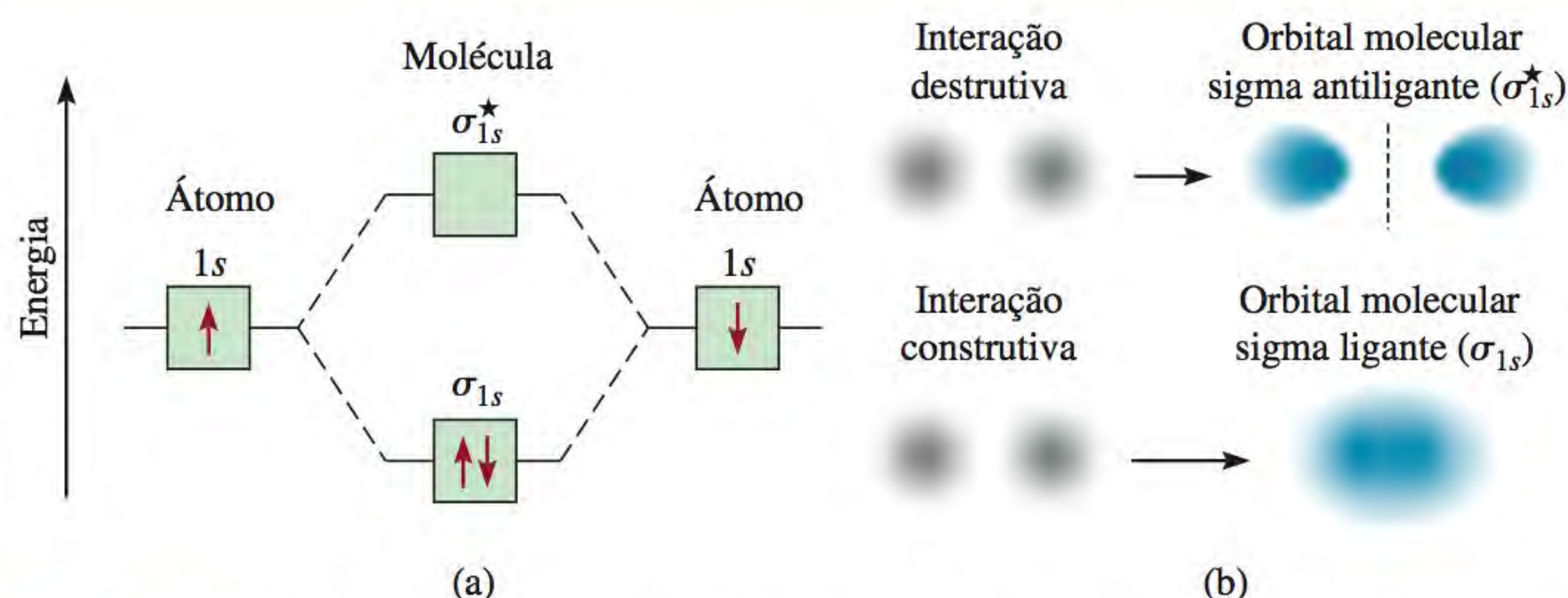



**Figura 10.23** (a) Níveis de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante da molécula $H_2$. Note que os dois elétrons no orbital $\sigma_{1s}$ devem ter *spins* antiparalelos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Lembre-se de que, quanto maior a energia de um orbital molecular, menos estáveis serão os elétrons que ocupam esse orbital. (b) As interações construtivas e destrutivas entre dois orbitais $1s$ do hidrogênio dão origem à formação de dois orbitais moleculares, um ligante e outro antiligante. No orbital molecular ligante há um aumento da densidade eletrônica na região internuclear que atua como uma "cola", carregada negativamente, que mantém juntos os núcleos, carregados positivamente. No orbital molecular antiligante, há um plano nodal entre os núcleos no qual a densidade eletrônica é zero.

A Figura 10.23 mostra o *diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares*, isto é, os níveis de energia relativos dos orbitais envolvidos na formação da molécula $H_2$, e as interferências construtiva e destrutiva entre os dois orbitais $1s$. Repare que no orbital molecular antiligante há um *plano nodal* entre os núcleos, ou seja, uma região de densidade eletrônica nula. Como a densidade eletrônica na região internuclear é muito baixa, em vez de permanecerem juntos, os núcleos de carga positiva repelem-se. Os elétrons no orbital molecular antiligante têm maior energia (e menor estabilidade) do que teriam nos átomos isolados. Por outro lado, os elétrons no orbital molecular ligante têm menor energia (e, portanto, maior estabilidade) do que teriam nos átomos isolados.

**Os dois elétrons no orbital molecular sigma estão emparelhados. O princípio de exclusão de Pauli aplica-se tanto a moléculas como a átomos.**

Embora tenhamos utilizado a molécula de hidrogênio para ilustrar a formação de orbitais moleculares, podemos aplicar os mesmos conceitos a outras moléculas. Na molécula de $H_2$, consideramos apenas as interações entre os orbitais $1s$; com moléculas mais complexas, é necessário considerar outros orbitais atômicos. De qualquer modo, para todos os orbitais $s$, o processo é idêntico ao que utilizamos para os orbitais $1s$. Assim, a interação entre dois orbitais $2s$ ou $3s$ pode ser tratada de forma análoga ao indicado no diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares [Figura 10.23 (a)] e no esquema de formação dos orbitais moleculares ligante e antiligante [Figura 10.23 (b)].

O processo é mais complexo para os orbitais $p$ porque estes podem interagir entre si de dois modos. Por exemplo, dois orbitais $2p$ podem aproximar-se um do outro frontalmente para produzir dois orbitais moleculares sigma, um ligante e outro antiligante [Figura 10.24 (a)]. Alternativamente, os dois orbitais $p$ podem se sobrepor lateralmente para dar origem a dois orbitais moleculares pi, um ligante e outro antiligante [Figura 10.24 (b)].

orbital molecular pi ligante → $\pi_{2p}$ ← formado de orbitais $2p$

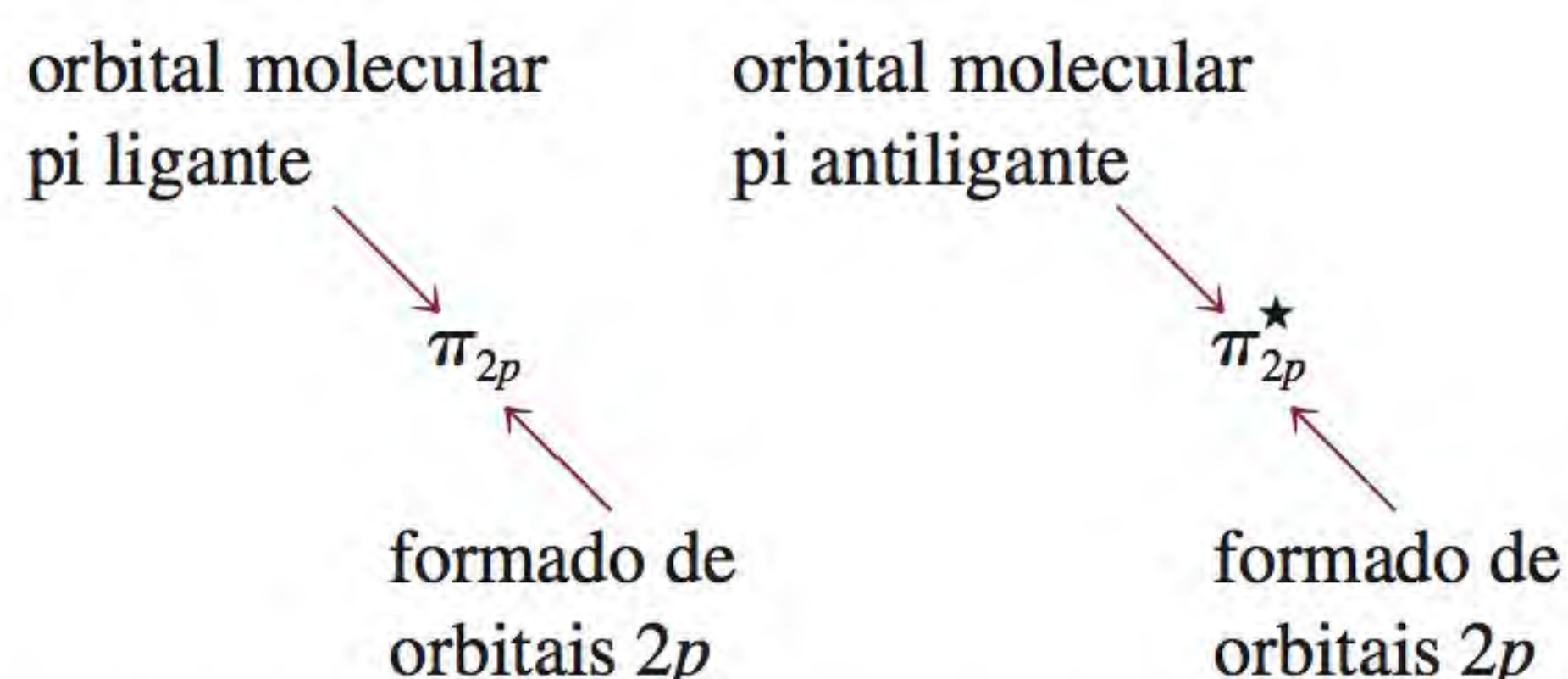
orbital molecular pi antiligante → $\pi^{\star}_{2p}$ ← formado de orbitais $2p$

Em um ***orbital molecular pi*** (ligante ou antiligante), *a densidade eletrônica concentra-se acima e abaixo do eixo que une os núcleos dos dois átomos envolvidos*

**Figura 10.24** Duas interações possíveis entre dois orbitais *p* equivalentes e os orbitais moleculares correspondentes. (a) Quando os orbitais *p* se sobrepõem frontalmente, um orbital molecular sigma ligante e um orbital molecular sigma antiligante se formam. (b) Quando os orbitais *p* se sobrepõem lateralmente, um orbital molecular pi ligante e um orbital molecular pi antiligante se formam. Normalmente, um orbital molecular sigma ligante é mais estável do que um orbital molecular pi ligante, pois a interação lateral provoca uma menor sobreposição dos orbitais *p* do que a interação frontal. Supomos que os orbitais $2p_x$ participam da formação do orbital molecular sigma e que os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ podem interagir para formar apenas orbitais moleculares pi. O comportamento apresentado em (b) representa a interação entre os orbitais $2p_y$ ou $2p_z$ de dois átomos adjacentes. Em ambos os casos, a linha tracejada representa um plano nodal entre os núcleos no qual a densidade eletrônica é zero.

*na ligação.* Dois elétrons em um orbital molecular pi formam uma ligação pi (ver Seção 10.5). Uma ligação dupla é quase sempre formada por uma ligação sigma e uma ligação pi; uma ligação tripla é sempre formada por uma ligação sigma e duas ligações pi.

## 10.7 Configurações dos orbitais moleculares

Para compreender as propriedades das moléculas, é necessário saber como estão distribuídos os elétrons pelos orbitais moleculares. O procedimento para determinar a configuração eletrônica de uma molécula é análogo ao utilizado para determinar as configurações eletrônicas dos átomos (ver Seção 7.8).

### Regras que regem a configuração eletrônica e a estabilidade molecular

Para escrever a configuração eletrônica de uma molécula, devemos começar colocando os orbitais moleculares em ordem crescente de energia. Posteriormente, utilizamos as seguintes regras para preencher os orbitais moleculares com elétrons. As regras também ajudam a compreender as estabilidades dos orbitais moleculares.

1. O número de orbitais moleculares que se forma é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combina.
2. Quanto mais estável for o orbital molecular ligante, menos estável será o orbital molecular antiligante correspondente.
3. O preenchimento de orbitais moleculares é feito por ordem crescente de energia. Em uma molécula estável, o número de elétrons em orbitais moleculares ligantes é sempre superior ao número de elétrons em orbitais moleculares antiligantes, pois colocamos os elétrons primeiro nos orbitais moleculares ligantes de menor energia.
4. Tal como um orbital atômico, cada orbital molecular pode acomodar, no máximo, dois elétrons com spins opostos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.
5. Quando se preenchem orbitais moleculares com a mesma energia, o arranjo mais estável é o previsto pela regra de Hund, isto é, os elétrons ocupam estes orbitais moleculares com spins paralelos.
6. O número de elétrons nos orbitais moleculares é igual à soma de todos os elétrons dos átomos envolvidos na ligação.

## Moléculas de hidrogênio e de hélio

Mais adiante nesta seção estudaremos moléculas formadas por átomos de elementos do segundo período. Antes, porém, será útil prever as estabilidades relativas das espécies simples $H_2^+$, $H_2$, $He_2^+$ e $He_2$, utilizando os diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares da Figura 10.25. Os orbitais $\sigma_{1s}$ e $\sigma_{1s}^{\star}$ podem acomodar um máximo de quatro elétrons. O número total de elétrons aumenta, de um em $H_2^+$, até quatro em $He_2$. O princípio de exclusão de Pauli estipula que cada orbital molecular pode acomodar um máximo de dois elétrons com spins opostos. Nestes casos, apenas nos interessam as configurações eletrônicas no estado fundamental.

Para avaliar as estabilidades destas espécies, calculamos a sua ***ordem de ligação***, definida como

$$\text{ordem de ligação} = \frac{1}{2}\left(\begin{matrix}\text{números de elétrons}\\ \text{em OM ligantes}\end{matrix} - \begin{matrix}\text{números de elétrons}\\ \text{em OM antiligantes}\end{matrix}\right) \quad (10.2)$$

A ordem de ligação indica aproximadamente a força de uma ligação. Por exemplo, se há dois elétrons no orbital molecular ligante e nenhum no orbital molecular antiligante, a ordem de ligação é um, isto é, existe uma ligação covalente e a molécula é estável. Repare que a ordem de ligação pode ser fracionária, mas se for zero (ou tiver um valor negativo), isso significa que a ligação não é estável e que a molécula não pode existir. A ordem de ligação só pode ser utilizada para fazer comparações qualitativas. Por exemplo, um orbital molecular sigma ligante com dois elétrons e um orbital molecular pi ligante, também com dois elétrons, têm ambos uma ordem de ligação um. Contudo, a força e o comprimento destas duas ligações são diferentes, pois a sobreposição dos orbitais atômicos é maior na ligação sigma do que na pi.

A energia de dissociação de uma ligação, ou energia de ligação (Seção 9.10), é uma medida quantitativa da força dessa ligação.

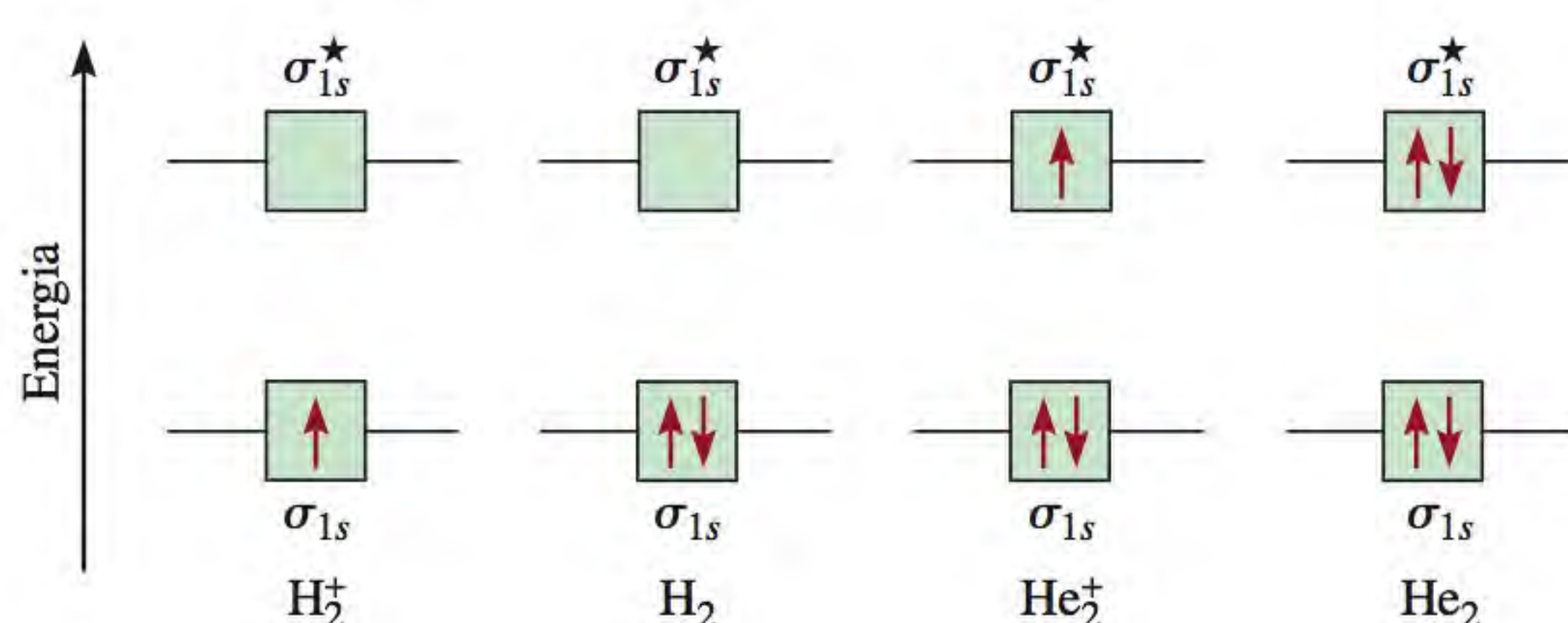



**Figura 10.25** Níveis de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante em $H_2^+$, $H_2$, $He_2^+$ e $He_2$. Em todas estas espécies, os orbitais moleculares formam-se pela interação de dois orbitais 1*s*.

O sobrescrito em $(\sigma_{1s})^1$ indica que existe um elétron no orbital molecular sigma ligante.

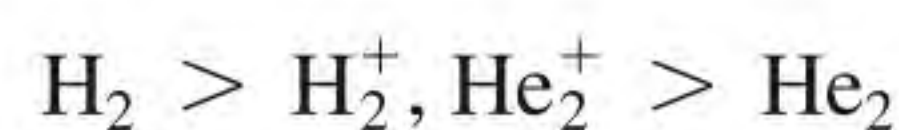
Agora estamos prontos para fazer previsões sobre a estabilidade de $H_2^+$, $H_2$, $H_2^+$ e $He_2$ (ver Figura 10.25). O íon molecular $H_2^+$ possui apenas um elétron no orbital $\sigma_{1s}$. Como se forma uma ligação covalente quando dois elétrons ocupam um orbital molecular ligante, $H_2^+$ possui apenas metade de uma ligação, ou seja, uma ordem de ligação de $\frac{1}{2}$. Assim, prevemos que a entidade $H_2^+$ seja estável. A sua configuração eletrônica é escrita como $(\sigma_{1s})^1$.

A molécula $H_2$ tem dois elétrons, ambos no orbital $\sigma_{1s}$. De acordo com o nosso esquema, dois elétrons equivalem a uma ligação completa; portanto, a molécula $H_2$ tem ordem de ligação um, ou seja, uma ligação covalente completa. A configuração eletrônica de $H_2$ é $(\sigma_{1s})^2$.

Em relação ao íon molecular $He_2^+$, colocamos os primeiros dois elétrons no orbital $\sigma_{1s}$ e o terceiro elétron no orbital $\sigma^\star_{1s}$. Como o orbital molecular antiligante é desestabilizador, esperamos que $He_2^+$ seja menos estável do que $H_2$. Em uma primeira aproximação, a instabilidade resultante do elétron no orbital $\sigma^\star_{1s}$ é cancelada pela presença de um dos elétrons $\sigma_{1s}$. A ordem de ligação é $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ e a estabilidade global de $He_2^+$ é semelhante à do íon molecular $H_2^+$. A configuração eletrônica de $He_2^+$ é $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^1$.

Em $He_2$ existiriam dois elétrons na orbital $\sigma_{1s}$ e dois elétrons na orbital $\sigma^\star_{1s}$, pelo que a molécula teria ordem de ligação zero e seria instável. A configuração eletrônica de $He_2$ seria $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2$.

Resumindo, podemos colocar estas quatro espécies em ordem decrescente de estabilidade:

$$H_2 > H_2^+, He_2^+ > He_2$$

Sabemos que a molécula de hidrogênio é uma espécie estável. O nosso método simples de orbitais moleculares prevê que $H_2^+$ e $He_2^+$ possuam também alguma estabilidade, pois ambas têm ordem de ligação $\frac{1}{2}$. Na verdade, a sua existência foi demonstrada experimentalmente. O íon molecular $H_2^+$ é ligeiramente mais estável do que $He_2^+$ pois possui apenas um elétron e assim não existe nele repulsão elétron-elétron. Além disso, $H_2^+$ tem também menor repulsão nuclear do que $He_2^+$. A nossa previsão acerca de $He_2$ seria que esta molécula é instável. Contudo, em 1993, verificou-se experimentalmente que existem moléculas do gás $He_2$, mas apenas sob condições especiais e com um tempo de vida muito curto.

### *Revisão de conceitos*

Estime a entalpia de ligação (kJ/mol) do íon $H_2^+$.

## Moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período

Estamos agora em condições de estudar as configurações eletrônicas no estado fundamental de moléculas constituídas por elementos do segundo período. Consideraremos apenas o caso mais simples de ***moléculas diatômicas homonucleares***, ou seja, *moléculas diatômicas que contêm átomos do mesmo elemento*.

A Figura 10.26 mostra o diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para a molécula do primeiro elemento do segundo período, $Li_2$. Estes orbitais moleculares são formados pela sobreposição de orbitais 1*s* e 2*s*. Utilizaremos este diagrama para construir todas as moléculas diatômicas, como veremos em seguida.

A situação é mais complexa quando a ligação envolve também orbitais *p*. Dois orbitais *p* podem formar uma ligação sigma ou uma ligação pi. Como há três orbitais *p* em cada átomo de qualquer elemento do segundo período, da interação construtiva dos orbitais atômicos resulta um orbital molecular sigma e dois orbitais moleculares pi. O orbital molecular sigma forma-se por sobrepo-

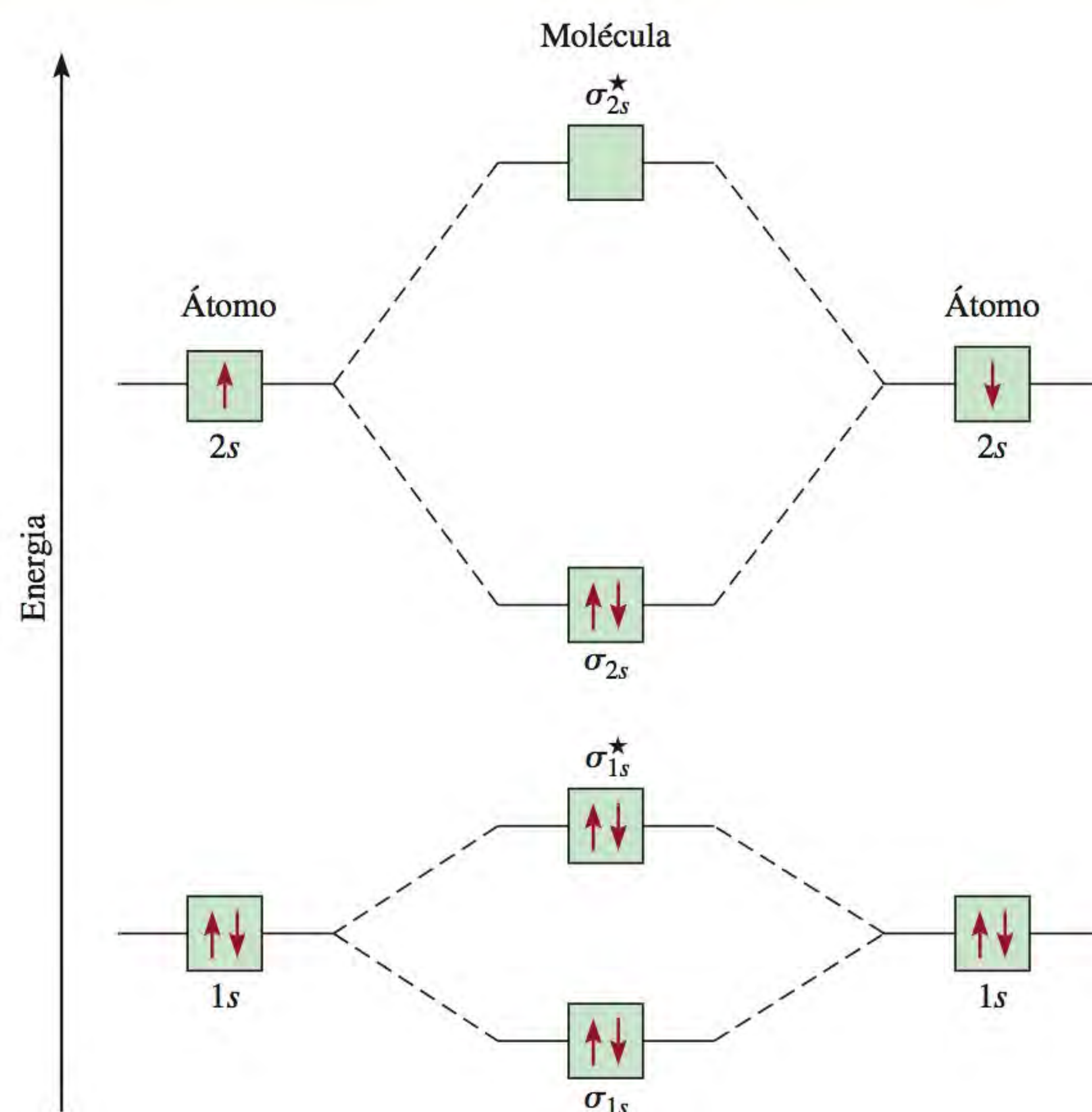



**Figura 10.26** Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula $Li_2$. Os seis elétrons em $Li_2$ (a configuração eletrônica de Li é $1s^2 2s^1$) estão nos orbitais $\sigma_{1s}$, $\sigma^{\star}_{1s}$ e $\sigma_{2s}$. Como existem dois elétrons em cada um dos orbitais $\sigma_{1s}$ e $\sigma^{\star}_{1s}$ (tal como em $He_2$), a contribuição global destes orbitais para a ligação não é nem ligante nem antiligante. Assim, a ligação covalente simples em $Li_2$ deve-se apenas aos dois elétrons no orbital molecular ligante $\sigma_{2s}$. Note que o orbital antiligante $\sigma^{\star}_{1s}$ tem energia mais alta e, consequentemente, menor estabilidade do que o orbital ligante $\sigma_{1s}$. Contudo, este orbital antiligante $\sigma_{1s}$ tem menor energia e maior estabilidade que o orbital ligante $\sigma_{2s}$.

sição dos orbitais $2p_x$ ao longo do eixo internuclear, isto é, do eixo $x$. Os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ são perpendiculares ao eixo $x$ e se sobrepõem lateralmente dando origem a dois orbitais moleculares pi. Os orbitais moleculares que se formam são designados por orbitais $\sigma_{2p_x}$, $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$, onde os índices indicam quais são os orbitais atômicos que participam da formação dos orbitais moleculares. A Figura 10.24 mostra que a sobreposição de dois orbitais $p$, quando formam um orbital molecular $\sigma$, é geralmente maior do que a sobreposição dos mesmos orbitais quando formam um orbital molecular $\pi$. Assim, deveríamos esperar que o orbital $\sigma$ tivesse menor energia do que $\pi$. Contudo, as energias dos orbitais moleculares aumentam na seguinte ordem:

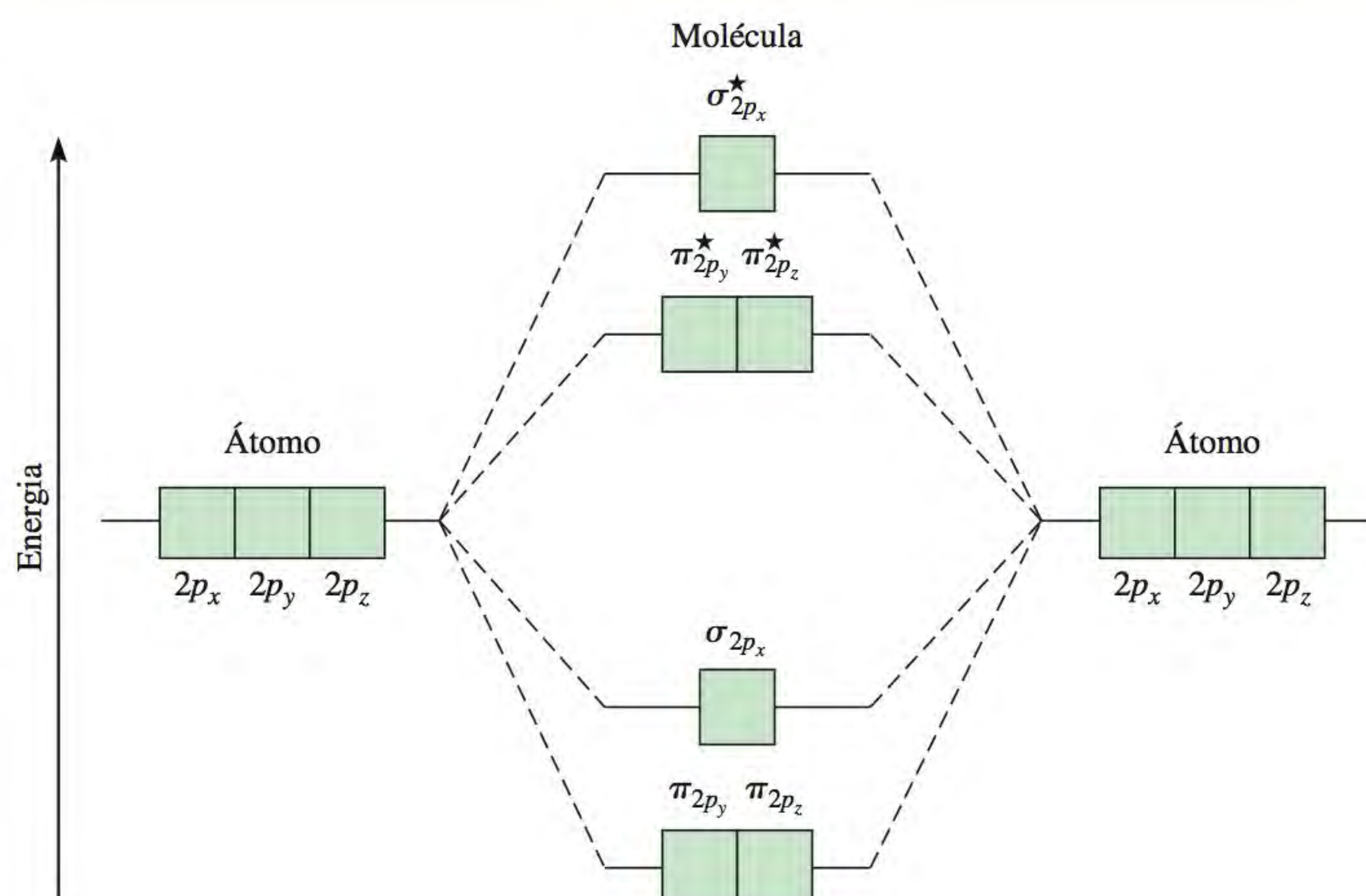
$$\sigma_{1s} < \sigma^{\star}_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^{\star}_{2s} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi^{\star}_{2p_y} = \pi^{\star}_{2p_z} < \sigma^{\star}_{2p_x}$$

A inversão das energias entre o orbital $\sigma_{2p_x}$ e os orbitais $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$ é devida à interação entre o orbital $2s$ de um átomo e o orbital $2p$ do outro. Na terminologia da TOM, dizemos que estes orbitais se misturam. Contudo, para que haja mistura, os orbitais $2s$ e $2p$ precisam ter energias semelhantes. Esta condição é cumprida para as moléculas dos elementos de menor número atômico, $B_2$, $C_2$ e $N_2$, e tem como resultado o orbital $\sigma_{2p_x}$ ficar com energia superior aos orbitais $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$, como mostramos anteriormente. O processo de mistura é menos saliente para $O_2$ e $F_2$, de modo que nestas moléculas $\sigma_{2p_x}$ fica com energia inferior aos orbitais $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$.

Com estes conceitos e recorrendo à Figura 10.27, que mostra a ordem crescente de energia para os orbitais moleculares $2p$, podemos escrever as configurações eletrônicas e prever as propriedades magnéticas e as ordens de ligação das moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período. Consideraremos em seguida alguns exemplos.

## Molécula de lítio ($Li_2$)

Como a configuração eletrônica do Li é $1s^2 2s^1$, a molécula $Li_2$ tem um total de seis elétrons. De acordo com a Figura 10.26, estes elétrons ocupam os orbitais moleculares $\sigma_{1s}$, $\sigma^{\star}_{1s}$ e $\sigma_{2s}$ (dois em cada um). As contribuições dos elétrons de $\sigma_{1s}$ e de $\sigma^{\star}_{1s}$ para a ligação em $Li_2$ anulam-se. Assim, a configuração eletrônica

**Figura 10.27** Diagrama geral de níveis de energia dos orbitais moleculares para as moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período: $Li_2$, $Be_2$, $B_2$, $C_2$ e $N_2$. Por uma questão de simplicidade, os orbitais $\sigma_{1s}$ e $\sigma_{2s}$ foram omitidos. Repare que, nestas moléculas, o orbital $\sigma_{2p_x}$ tem energia maior do que os orbitais $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$. Isso significa que os elétrons nos orbitais $\sigma_{2p_x}$ são menos estáveis do que os elétrons nos orbitais $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$. Esse ordenamento inesperado resulta das diferentes interações entre os elétrons no orbital $\sigma_{2p_x}$, de um lado, e nos orbitais $\pi_{2p_x}$ e $\pi_{2p_x}$, de outro, com os elétrons nos orbitais $\sigma_s$ de menor energia. Para $O_2$ e $F_2$, o orbital $\sigma_{2p_x}$ tem menor energia do que $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$.

dos orbitais moleculares em $Li_2$ é $(\sigma_{1s})^2\ (\sigma^{\star}_{1s})^2\ (\sigma_{2s})^2$. Uma vez que há dois elétrons a mais nos orbitais moleculares ligantes do que nos orbitais moleculares antiligantes, a ordem de ligação é 1 [ver Equação (10.2)]. Concluímos que a molécula de $Li_2$ é estável e, como não há spins eletrônicos desemparelhados, ela deverá ser diamagnética. De fato, a existência de moléculas de $Li_2$ diamagnéticas na fase gasosa foi comprovada experimentalmente.

## Molécula de carbono ($C_2$)

O átomo de carbono tem a configuração eletrônica $1s^22s^22p^2$; portanto, há 12 elétrons na molécula de $C_2$. Usando como referência as Figuras 10.26 e 10.27, colocamos os últimos quatro elétrons nos orbitais $\pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_z}$. Assim, a configuração eletrônica de $C_2$ é

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

A ordem de ligação é 2 e a molécula não tem elétrons desemparelhados, de modo que é diamagnética. Tal como aconteceu com a molécula de $Li_2$, também foi comprovada experimentalmente a existência de moléculas diamagnéticas de $C_2$ na fase gasosa. Repare que a ligação dupla em $C_2$ é constituída por duas ligações pi (devido aos quatro elétrons existentes nos dois orbitais moleculares pi). Na maior parte das moléculas, uma ligação dupla é formada por uma ligação sigma e por uma ligação pi.

## Molécula de oxigênio ($O_2$)

A configuração eletrônica do oxigênio no estado fundamental é $1s^22s^22p^4$; portanto, há 16 elétrons na molécula de $O_2$. Seguindo a ordem crescente de energia dos orbitais moleculares discutida anteriormente, podemos escrever a configuração eletrônica da molécula de $O_2$ no estado fundamental como

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi^{\star}_{2p_y})^1(\pi^{\star}_{2p_z})^1$$

De acordo com a regra de Hund, os últimos dois elétrons são colocados nos orbitais $\pi^{\star}_{2p_y}$ e $\pi^{\star}_{2p_z}$ com spins paralelos. Ignorando os orbitais $\sigma_{1s}$ e $\sigma_{2s}$ (porque os seus efeitos na formação da ligação se anulam), calculamos a ordem de ligação de $O_2$ pela Equação (10.2):

$$\text{ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

**Tabela 10.5** Propriedades de moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período*

| | $Li_2$ | $B_2$ | $C_2$ | $N_2$ | $O_2$ | $F_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma^\star_{2p_x}$ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | $\sigma^\star_{2p_x}$ |
| $\pi^\star_{2p_y}, \pi^\star_{2p_z}$ | □□ | □□ | □□ | □□ | ↑ ↑ | ↑↓ ↑↓ | $\pi^\star_{2p_y}, \pi^\star_{2p_z}$ |
| $\sigma_{2p_x}$ | □ | □ | □ | ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | $\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$ |
| $\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$ | □□ | ↑ ↑ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | $\sigma_{2p_x}$ |
| $\sigma^\star_{2s}$ | □ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | $\sigma^\star_{2s}$ |
| $\sigma_{2s}$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | $\sigma_{2s}$ |
| Ordem de ligação | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | |
| Comprimento da ligação (pm) | 267 | 159 | 131 | 110 | 121 | 121 | |
| Energia de ligação (kJ/mol) | 104,6 | 288,7 | 627,6 | 941,4 | 498,7 | 156,9 | |
| Propriedades magnéticas | Diamagnética | Paramagnética | Diamagnética | Diamagnética | Paramagnética | Diamagnética | |

* Para simplificar, os orbitais $\sigma_{1s}$ e $\sigma^\star_{1s}$ são omitidos. Estes dois orbitais acomodam um total de quatro elétrons. Lembre-se de que para $O_2$ e $F_2$, $\sigma_{2p_x}$ tem menor energia do que $\pi_{2p_y}$.

Portanto, a molécula de $O_2$ tem uma ordem de ligação 2 e é paramagnética, uma previsão comprovada experimentalmente.

A Tabela 10.5 resume as propriedades gerais das moléculas diatômicas de elementos do segundo período que são estáveis.

O Exemplo 10.6 mostra como a TOM ajuda na previsão das propriedades dos íons.

## Exemplo 10.6

O íon $N_2^+$ pode ser preparado bombardeando-se a molécula $N_2$ com elétrons rápidos. Preveja as seguintes propriedades de $N_2^+$: (a) configuração eletrônica, (b) ordem de ligação, (c) propriedades magnéticas e (d) comprimento de ligação em relação ao comprimento de ligação de $N_2$ (será maior ou menor?).

***Estratégia*** Utilizando a Tabela 10.5, podemos deduzir as propriedades dos íons gerados a partir das moléculas homonucleares. Como a estabilidade de uma molécula depende do número de elétrons nos orbitais moleculares ligantes e antiligantes? De que orbital molecular o elétron é removido quando se forma $N_2^+$ a partir de $N_2$? Que propriedades determinam se uma espécie é diamagnética ou paramagnética?

***Solução*** Utilizando a Tabela 10.5, deduzimos as propriedades de íons gerados a partir de moléculas diatômicas homonucleares.

(a) Como $N_2^+$ tem um elétron a menos que $N_2$, a sua configuração eletrônica é

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^\star_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$$

(b) A ordem de ligação de $N_2^+$ é determinada pela Equação (10.2):

$$\text{ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}(9 - 4) = 2{,}5$$

(c) $N_2^+$ é paramagnético, pois tem um elétron desemparelhado.

(*Continua*)

(*Continuação*)

(d) Como são os elétrons dos orbitais moleculares ligantes que mantêm os átomos unidos, $N_2^+$ deverá ter uma ligação mais fraca e, portanto, mais comprida do que $N_2$. (Na realidade, o comprimento de ligação de $N_2^+$ é de 112 pm, enquanto o de $N_2$ é de 110 pm.)

***Verificação*** Devemos esperar que a ordem de ligação diminua quando um elétron é removido de um orbital molecular ligante. O íon $N_2^+$ tem um número ímpar de elétrons (13), de modo que deve ser paramagnético.

**Problemas semelhantes: 10.57, 10.58.**

***Exercício*** Qual das seguintes espécies tem maior comprimento de ligação: $F_2$ ou $F_2^-$?

## 10.8 Orbitais moleculares deslocalizados

Até agora discutimos as ligações químicas apenas em termos de pares de elétrons. Contudo, nem sempre é possível explicar as propriedades de uma molécula por meio de uma única estrutura. Um exemplo é o da molécula $O_3$, discutida na Seção 9.8. Superamos este dilema introduzindo o conceito de ressonância. Nesta seção, abordaremos o problema de outro modo – aplicando a teoria dos orbitais moleculares. Tal como na Seção 9.8, vamos usar a molécula de benzeno e o íon carbonato como exemplos. Note que, ao discutir as ligações químicas em moléculas poliatômicas ou íons, é conveniente determinar primeiro o estado de hibridização dos átomos presentes (abordagem pela TLV) e só depois construir os orbitais moleculares apropriados.

### Molécula de benzeno

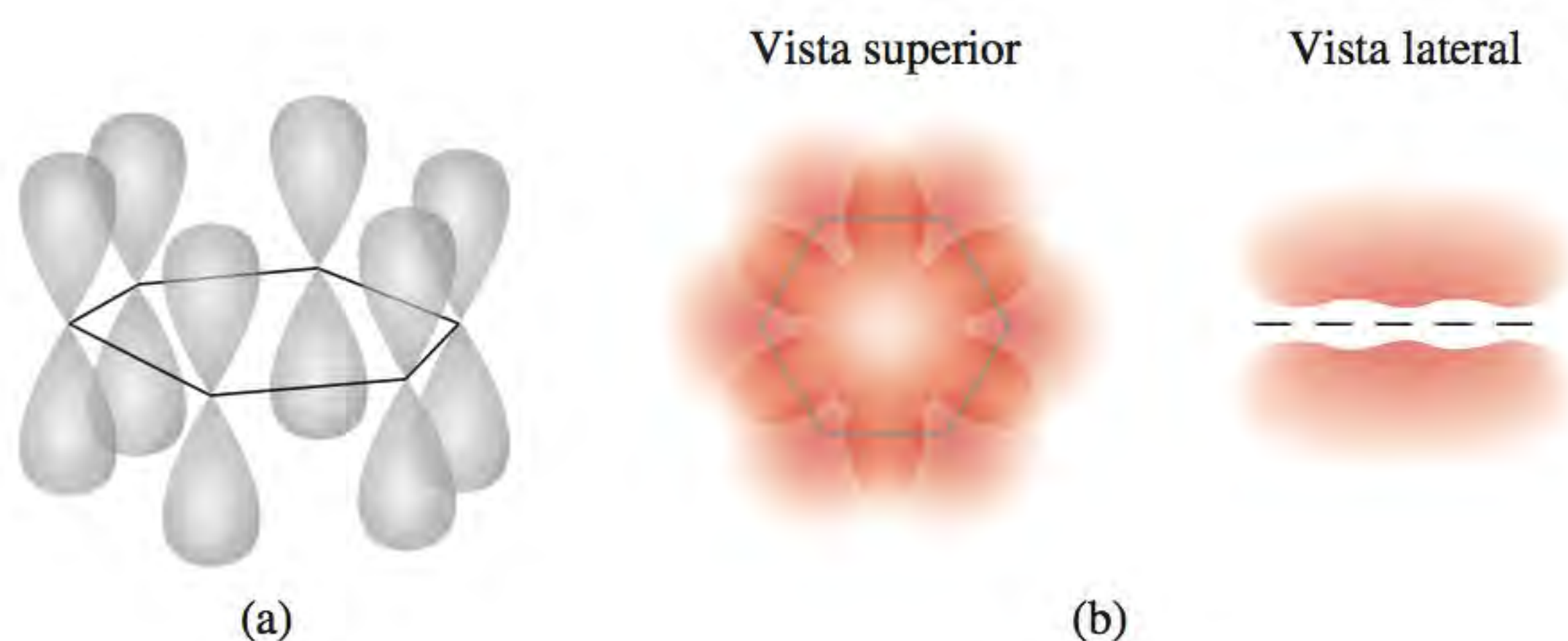
O benzeno ($C_6H_6$) é uma molécula hexagonal plana com os seus átomos de carbono nos vértices do hexágono. As ligações carbono-carbono são todas equivalentes em comprimento e força. As ligações carbono-hidrogênio também são todas equivalentes e os ângulos CCC e HCC são todos de 120°. Assim, os átomos de carbono têm todos hibridização $sp^2$ e formam três ligações sigma, duas com átomos de carbono adjacentes e uma terceira com um átomo de hidrogênio (Figura 10.28). Este arranjo deixa um orbital $2p_z$ não hibridizado em cada átomo de carbono perpendicular ao plano da molécula de benzeno ou, como é comumente designada, *anel benzênico*. Até agora, a descrição da molécula de benzeno lembra a descrição da molécula do etileno ($C_2H_4$), discutida na Seção 10.5, exceto que neste caso existem seis orbitais atômicos puros $2p_z$ em um arranjo cíclico.

**Figura 10.28** Estrutura das ligações sigma na molécula de benzeno. Cada átomo de carbono tem hibridização $sp^2$ e forma duas ligações sigma com dois átomos de carbono adjacentes e uma ligação sigma com um átomo de hidrogênio.

Devido à sua forma e orientação semelhantes, cada orbital $2p_z$ se sobrepõe lateralmente com outros dois orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono adjacentes. De acordo com as regras enunciadas na página 449, a interação de seis orbitais $2p_z$ dá origem a seis orbitais moleculares pi, sendo que três são ligantes e três antiligantes. Portanto, uma molécula de benzeno no estado fundamental tem seis elétrons nos três orbitais moleculares pi ligantes, tendo os dois elétrons de cada orbital os seus spins antiparalelos (Figura 10.29).

Vista superior Vista lateral

(a) (b)

**Figura 10.29** (a) Os seis orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono do benzeno. (b) O orbital molecular deslocalizado formado pela sobreposição dos orbitais $2p_z$. O orbital molecular deslocalizado possui simetria pi e situa-se acima e abaixo do plano do anel benzênico. Na verdade, os seis orbitais $2p_z$ podem combinar-se de seis modos diferentes dando origem a três orbitais moleculares ligantes e a três antiligantes. O orbital representado é o mais estável de todos.

Ao contrário do que acontece com os orbitais moleculares pi ligantes do etileno, os do benzeno formam ***orbitais moleculares deslocalizados***, que *não estão confinados ao espaço entre dois átomos adjacentes ligados, mas, na verdade, se estendem sobre três ou mais átomos.* Portanto, os elétrons de cada um destes orbitais estão livres para se mover em volta do anel benzênico. Por esta razão, a estrutura do benzeno é muitas vezes representada por

em que o círculo indica que as ligações pi entre os átomos de carbono não se confinam a um determinado par de átomos; em vez disso, a densidade eletrônica das nuvens pi está uniformemente distribuída na molécula de benzeno. No diagrama simplificado não são mostrados os átomos de carbono nem os de hidrogênio.

Agora podemos descrever cada ligação carbono-carbono no benzeno como formada por uma ligação sigma e uma ligação pi "parcial". Cada ligação entre dois átomos de carbono adjacentes terá uma ordem de ligação entre 1 e 2. Assim, a TOM oferece uma alternativa ao conceito de ressonância, o qual se baseia na TLV. (As estruturas de ressonância do benzeno são apresentadas na página 392).

O mapa de potencial eletrostático do benzeno mostra a densidade eletrônica (em vermelho) acima e abaixo do plano da molécula. Para simplificar, apenas a estrutura da molécula foi representada.

## Íon carbonato

Os compostos cíclicos como o benzeno não são os únicos com orbitais moleculares deslocalizados. Vamos ver as ligações no íon carbonato ($CO_3^{2-}$). O modelo RPECV prevê uma geometria trigonal plana para o íon carbonato, tal como para o $BF_3$. A estrutura plana do íon carbonato pode ser explicada se supusermos que o átomo de carbono tem uma hibridização $sp^2$. O átomo de C forma ligações sigma com os três átomos de oxigênio. Assim, o orbital $2p_z$ não hibridizado do átomo C pode se sobrepor simultaneamente aos orbitais $2p_z$ dos três átomos de O (Figura 10.30). Desta sobreposição simultânea resulta um orbital molecular deslocalizado que se estende pelos quatro núcleos, de modo que as nuvens eletrônicas (e, portanto, as ordens de ligação) nas ligações carbono-oxigênio são iguais. A teoria dos orbitais moleculares proporciona uma explicação alternativa aceitável das propriedades do íon carbonato em comparação com as estruturas de ressonância do íon apresentadas na página 392.

Devemos notar que as moléculas com orbitais moleculares deslocalizados são geralmente mais estáveis do que aquelas que contêm orbitais moleculares localizados, isto é, orbitais moleculares confinados a apenas dois átomos. Por exemplo, a molécula de benzeno, que contém orbitais moleculares deslocalizados, é quimicamente menos reativa (e, por isso, mais estável) do que as moléculas que contêm ligações C═C "localizadas", como o etileno.

### Revisão de conceitos

Descreva as ligações no íon nitrato ($NO_3^-$) em termos de estruturas de ressonância e de orbitais moleculares deslocalizados.

**Figura 10.30** Ligações no íon carbonato. O átomo de carbono forma três ligações sigma com os três átomos de oxigênio. Além disso, os orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono e oxigênio se sobrepõem para formar orbitais moleculares deslocalizados. Assim, há também uma ligação pi parcial entre o átomo de carbono e cada um dos átomos de oxigênio.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Alguém pediu um fulereno?

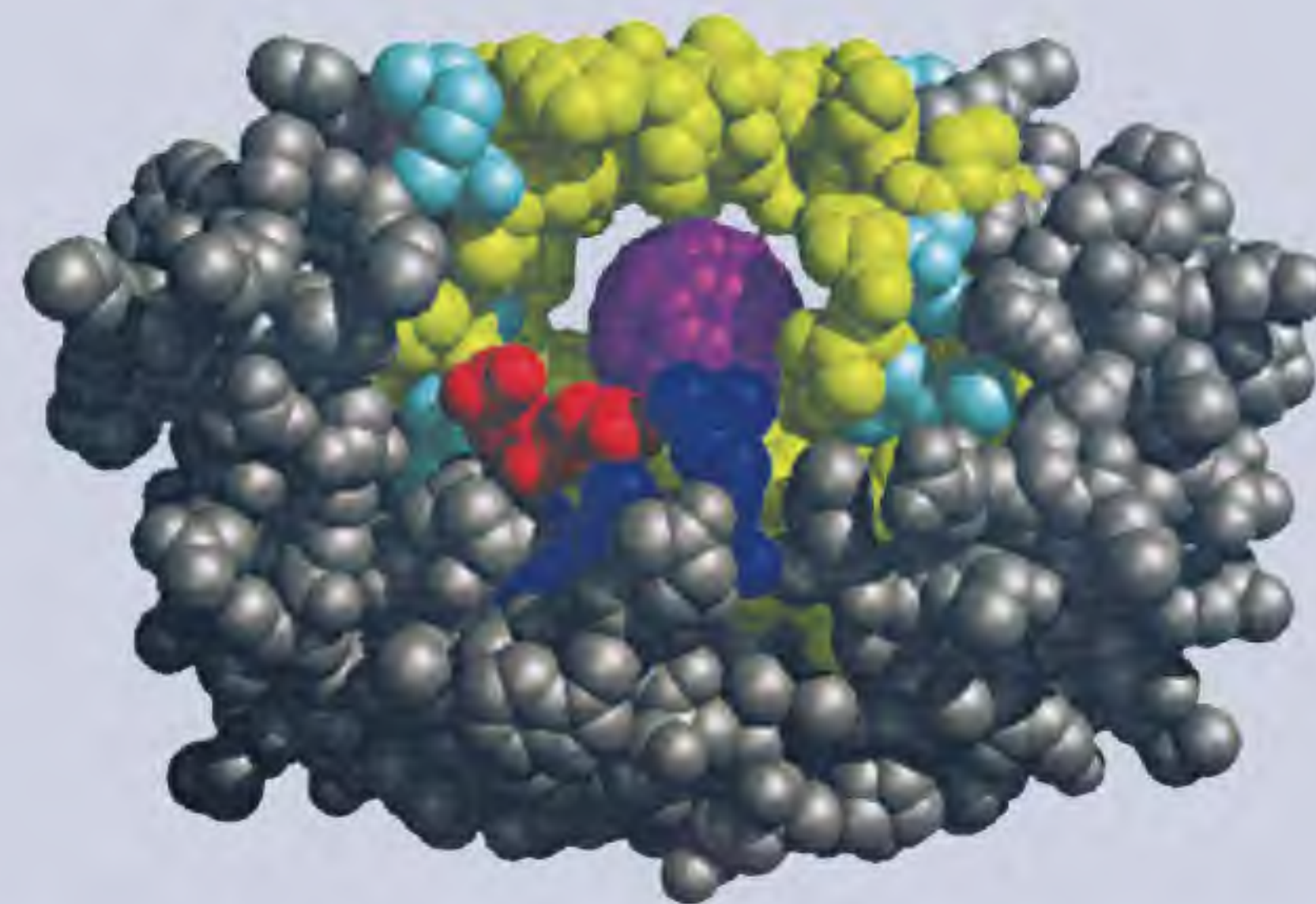
Em 1985, os químicos da Universidade de Rice, no Texas, utilizaram um laser de grande potência para vaporizar grafite em um esforço para criar moléculas incomuns, que se acreditava existir no espaço interestelar. A espectrometria de massa revelou que um dos produtos era uma espécie desconhecida de fórmula $C_{60}$. Devido ao seu tamanho e ao fato de ser constituída apenas por carbono, esta molécula tinha uma forma exótica. Trabalhando com papel, tesoura e fita adesiva, os investigadores conseguiram construir uma esfera oca, com um total de 60 vértices, cada um deles correspondente a um átomo de carbono. Medidas espectroscópicas e por raios X confirmaram experimentalmente esta estrutura. Geometricamente, é a molécula mais simétrica que se conhece. Apesar de sua geometria incomum, o esquema de ligações nesta molécula é muito simples – cada átomo de carbono tem hibridização $sp^2$ e há orbitais moleculares deslocalizados por toda a sua estrutura.

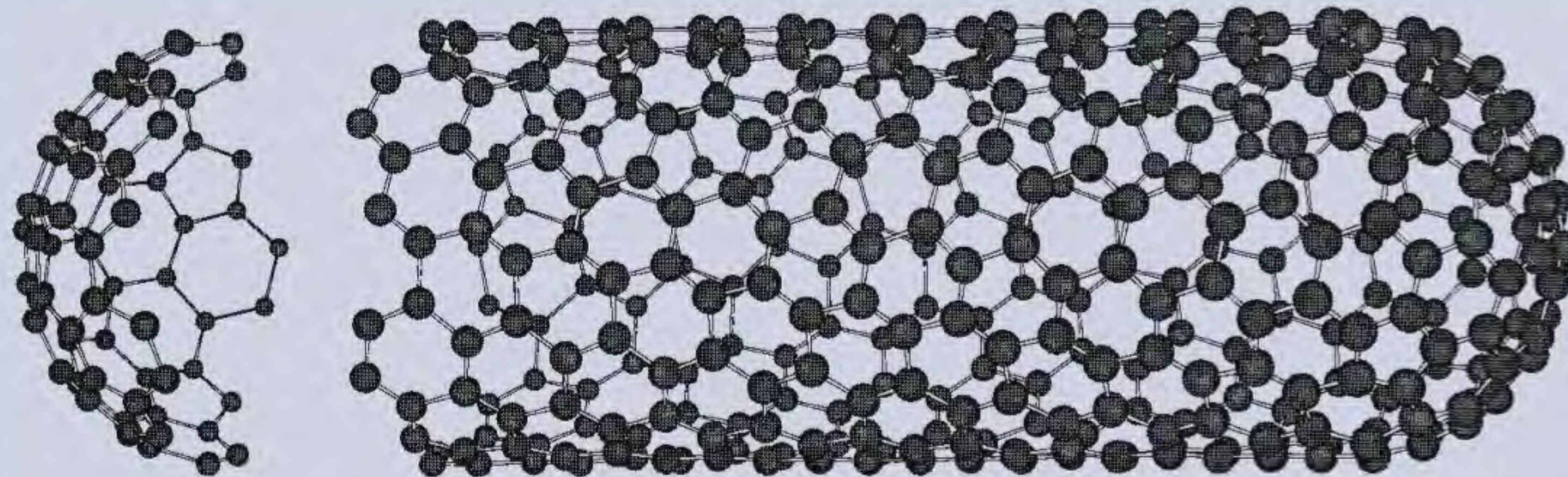
335 pm

A grafite é formada por camadas de anéis de carbono com seis átomos.

A descoberta do fulereno gerou um enorme interesse na comunidade científica, representando uma nova forma alotrópica do carbono com uma geometria intrigante e propriedades desconhecidas para investigar. A partir de 1985, os químicos criaram outros *fulerenos* com 70, 76 e mais átomos de carbono. Entretanto, descobriu-se que o fulereno é um componente natural da fuligem.

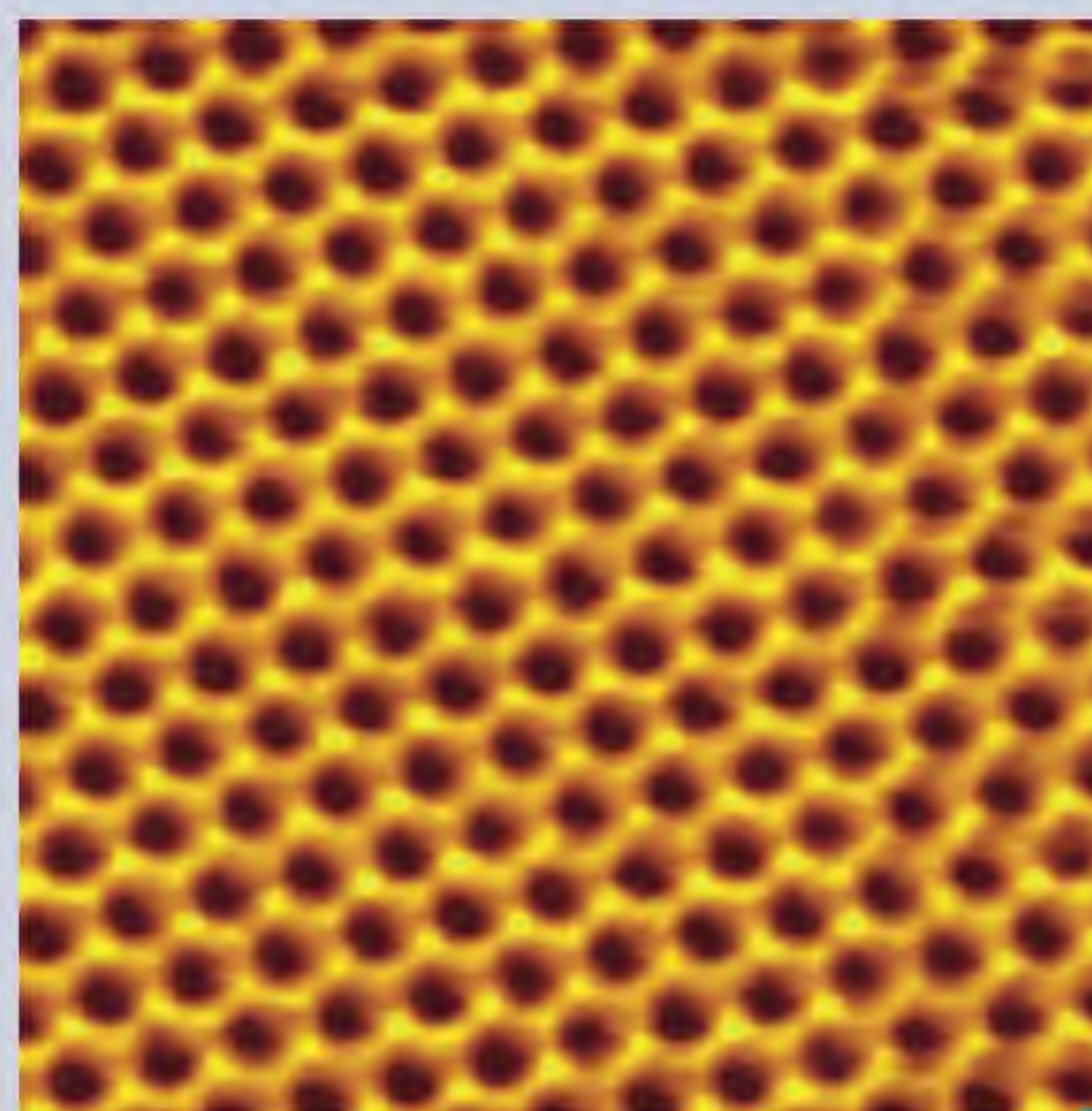
O $C_{60}$ e os demais fulerenos representam um conceito inteiramente novo de arquitetura molecular, com implicações interessantes. Por exemplo, foram preparados fulerenos com um átomo de hélio confinado em sua gaiola. Os futebolenos também reagem com o potássio para dar $K_3C_{60}$, que age como um supercondutor a 18 K. Também é possível fixar metais de transição nos fulerenos. Estes derivados são promissores como catalisadores. Devido à sua forma original, o fulereno pode ser usado como lubrificante.

A geometria do fulereno (esquerda) lembra uma bola de futebol (direita). Os cientistas chegaram a esta estrutura colando hexágonos e pentágonos de papel em número suficiente para acomodar 60 átomos de carbono nos pontos de interseção.

Modelo gerado em computador da interação de um derivado do fulereno com o centro ativo da HIV-protease, que normalmente se liga à proteína necessária para a reprodução do vírus do HIV. A estrutura do fulereno se fixa ao centro ativo, impedindo que a enzima desempenhe suas funções.

Esta molécula foi chamada "buckminsterfulereno", em homenagem a R. Buckminster Fuller, cujos projetos de arquitetura e engenharia incluíam frequentemente cúpulas geodésicas. Devido à complexidade desta designação e à semelhança desta molécula com uma bola de futebol, utiliza-se frequentemente a abreviatura de "buckyball" ou fulereno.

Estrutura de um "nanotubo" constituído por uma só camada de átomos de carbono. Repare que a molécula de fulereno truncada, que serve de "tampa" e que na figura está separada do resto do "nanotubo", tem uma estrutura diferente da grafite que forma a parte cilíndrica do tubo. Os químicos encontraram métodos de "destapar" o tubo a fim de introduzir moléculas no seu interior.

Uma descoberta fascinante, feita em 1991 por cientistas japoneses, foi a identificação de parentes estruturais do fulereno. Estas moléculas são tubulares, têm comprimentos de centenas de nanômetros e uma cavidade interna com cerca de 15 nanômetros de diâmetro. Designadas por "buckytubos" ou "nanotubos" (devido ao seu tamanho), estas moléculas apresentam duas estruturas inteiramente diferentes. Uma dessas estruturas é formada por uma folha de grafite simples enrolada em tubo, o qual é tapado em ambas as extremidades com uma molécula de fulereno truncada. A outra estrutura é formada por camadas de 2 a 30 folhas de grafite enroladas em tubo. Os nanotubos são muito mais fortes que fios de aço de dimensões semelhantes. Inúmeras aplicações potenciais foram propostas para eles, como materiais condutores e de alta intensidade, meios de armazenamento de hidrogênio, sensores moleculares, dispositivos semicondutores e sondas moleculares. O estudo desses materiais gerou uma nova área, a *nanotecnologia*, assim chamada porque os cientistas conseguem manipular os materiais em escala molecular a fim de criar dispositivos úteis.

A primeira aplicação biológica do fulereno foi feita por químicos da Universidade da Califórnia em São Francisco e Santa Bárbara, que descobriram, em 1993, que esta molécula poderia ajudar a desenvolver fármacos para tratar a AIDS. O vírus da imunodeficiência humana (HIV), causador da AIDS, sintetiza uma longa cadeia proteica para se reproduzir. Esta cadeia é quebrada em fragmentos menores por uma enzima chamada protease do HIV. Então, um processo para parar a doença seria desativar a enzima. Quando os químicos reagiram um derivado do fulereno solúvel em água com a HIV-protease, eles verificaram que ele se liga à parte da enzima que vai quebrar a proteína reprodutiva, impedindo deste modo a reprodução do vírus. Consequentemente, o vírus não conseguia mais infectar as células humanas cultivadas em laboratório. O próprio derivado do fulereno não pode ser utilizado como fármaco contra a AIDS, devido a potenciais efeitos colaterais e a dificuldades de administração. No entanto, constitui um modelo útil para o desenvolvimento de tais fármacos.

Em um avanço recente (2004), os cientistas usaram fita adesiva (do tipo fita Scotch) para remover uma camada de carbono de um fragmento de grafite (como o dos lápis) com a espessura de apenas um átomo. Este material recém-descoberto, chamado grafeno, um cristal bidimensional com propriedades elétricas e ópticas únicas, é um excelente condutor de calor. O grafeno é quase totalmente transparente, apesar de os átomos de carbono serem tão densos que nem mesmo o hélio, que tem o menor dos átomos gasosos, consegue atravessá-lo. Parece que muitas descobertas interessantes e úteis serão feitas a partir do estudo desta incomum substância nos próximos anos.

Uma microfotografia eletrônica do grafeno mostrando a sua estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel.

## Equações-chave

$\mu = Q \times r$ (10.1) Momento de dipolo em termos da carga ($Q$) e da distância ($r$) de separação entre as cargas.

$$\text{ordem de ligação} = \frac{1}{2}\left(\begin{matrix}\text{número de elétrons}\\ \text{em OM ligantes}\end{matrix} - \begin{matrix}\text{número de elétrons}\\ \text{em OM antiligantes}\end{matrix}\right) \quad (10.2)$$

## Resumo de fatos e conceitos

1. O modelo RPECV utilizado na previsão da geometria molecular baseia-se no pressuposto de que os pares de elétrons da camada de valência se repelem mutuamente e tendem a permanecer tão afastados entre si quanto possível.
2. De acordo com o modelo RPECV, a geometria molecular pode ser prevista a partir do número de pares de elétrons ligantes e do número de pares isolados. Os pares isolados repelem os outros pares mais fortemente do que os pares ligantes e, por isso, distorcem os ângulos de ligação dos seus valores ideais.
3. O momento de dipolo é uma medida da separação de carga em moléculas que possuem átomos de eletronegatividades diferentes. O momento de dipolo de uma molécula é a resultante dos momentos de ligação presentes nessa molécula. As medidas de momentos de dipolo fornecem informações acerca da geometria molecular.
4. Há duas explicações mecânico-quânticas para a formação de ligações químicas covalentes: a teoria da ligação de valência e a teoria dos orbitais moleculares. Na TLV formam-se orbitais atômicos híbridos por combinação e rearranjo de orbitais do mesmo átomo. Os orbitais híbridos têm todos energia e densidade eletrônica iguais e o seu número é igual ao de orbitais atômicos puros que se combinam.
5. A expansão da camada de valência pode ser explicada se pressupormos que ocorre hibridização entre os orbitais *s*, *p* e *d*.
6. Na hibridização *sp*, os dois orbitais híbridos dispõem-se em linha reta; na hibridização $sp^2$, os três orbitais híbridos apontam para os vértices de um triângulo equilátero; na hibridização $sp^3$, os quatro orbitais híbridos apontam do centro para os vértices de um tetraedro; na hibridização $sp^3d$, os cinco orbitais apontam para os vértices de uma bipirâmide trigonal; na hibridização $sp^3d^2$ os seis orbitais híbridos apontam para os vértices de um octaedro.
7. Em um átomo com hibridização $sp^2$ (por exemplo, carbono), o orbital *p* puro que não participa da hibridização pode formar uma ligação pi sobrepondo-se a outro orbital *p*. Uma ligação dupla carbono-carbono é constituída por uma ligação sigma e por uma ligação pi. Em um átomo de carbono com hibridização *sp*, os dois orbitais *p* puros podem formar duas ligações pi com dois orbitais *p* de outro átomo (ou átomos). Uma ligação tripla carbono-carbono é constituída por uma ligação sigma e por duas ligações pi.
8. A TOM descreve a ligação química em termos da combinação e do rearranjo de orbitais atômicos para formar orbitais que estão associados à molécula como um todo.
9. Os orbitais moleculares ligantes provocam um aumento da densidade eletrônica na região internuclear e têm menor energia do que os orbitais atômicos que os originam. Os orbitais moleculares antiligantes têm uma zona de densidade eletrônica nula na região internuclear e têm maior energia do que os orbitais atômicos que os originam.
10. Escrevemos as configurações eletrônicas para os orbitais moleculares do mesmo modo como as escrevemos para os orbitais atômicos, isto é, preenchemos com elétrons os orbitais moleculares por ordem crescente de energia. O número de orbitais moleculares é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinaram. O princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund governam o preenchimento dos orbitais moleculares.
11. As moléculas são estáveis se o número de elétrons em orbitais moleculares ligantes for superior ao número de elétrons em orbitais moleculares antiligantes.
12. Os orbitais moleculares deslocalizados, nos quais os elétrons são livres para se mover por toda a molécula ou grupo de átomos, são formados por elétrons de orbitais *p* de átomos adjacentes. Os orbitais moleculares deslocalizados são uma alternativa às estruturas de ressonância na explicação de propriedades moleculares.

## Palavras-chave

# Questões e problemas

## Geometria molecular

### *Questões de revisão*

**10.1** Defina a geometria de uma molécula. Por que é importante o estudo da geometria molecular?

**10.2** Faça um esboço de uma molécula triatômica linear, de uma molécula trigonal planar com quatro átomos, de uma molécula tetraédrica, de uma molécula bipiramidal trigonal e de uma molécula octaédrica. Dê os ângulos de ligação em cada caso.

**10.3** Quantos átomos estão diretamente ligados ao átomo central em uma molécula tetraédrica, em uma molécula bipiramidal trigonal e em uma molécula octaédrica?

**10.4** Indique as características fundamentais do modelo RPECV. Explique por que a intensidade da repulsão decresce na seguinte ordem: par isolado-par isolado > par isolado-par ligante > par ligante-par ligante.

**10.5** Por que, em um arranjo bipiramidal trigonal, um par isolado ocupa uma posição equatorial e não uma posição axial?

**10.6** A geometria de $CH_4$ poderia ser quadrado planar, com os quatro átomos de H nos vértices de um quadrado e o C no centro. Faça um esboço desta geometria e compare a sua estabilidade com a da molécula $CH_4$ tetraédrica.

### *Problemas*

**10.7** Utilize o modelo RPECV para prever as geometrias das seguintes espécies: (a) $PCl_3$, (b) $CHCl_3$, (c) $SiH_4$ e (d) $TeCl_4$.

**10.8** Quais são as geometrias das seguintes espécies químicas? (a) $AlCl_3$, (b) $ZnCl_2$ e (c) $ZnCl_4^{2-}$.

**10.9** Utilize o modelo RPECV para prever a geometria das seguintes espécies: (a) $CBr_4$, (b) $BCl_3$, (c) $NF_3$, (d) $H_2Se$ e (e) $NO_2^-$.

**10.10** Utilize o modelo RPECV para prever as geometrias das seguintes moléculas e íon: (a) $CH_3I$, (b) $ClF_3$, (c) $H_2S$, (d) $SO_3$ e (e) $SO_4^{2-}$.

**10.11** Utilizando o modelo RPECV, preveja a geometria das seguintes moléculas: (a) $HgBr_2$, (b) $N_2O$ (o arranjo dos átomos é NNO) e (c) $SCN^-$ (o arranjo dos átomos é SCN).

**10.12** Qual é a geometria dos seguintes íons? (a) $NH_4^+$, (b) $NH_2^-$, (c) $CO_3^{2-}$, (d) $ICl_2^-$, (e) $ICl_4^-$, (f) $AlH_4^-$, (g) $SnCl_5^-$, (h) $H_3O^+$ e (i) $BeF_4^{2-}$.

**10.13** Descreva a geometria em torno de cada um dos três átomos centrais na molécula de $CH_3COOH$.

**10.14** Quais das seguintes espécies são tetraédricas? $SiCl_4$, $SeF_4$, $XeF_4$, $CI_4$ e $CdCl_4^{2-}$.

## Momentos de dipolo

### *Questões de revisão*

**10.15** Defina momento de dipolo. Quais são as unidades e o símbolo para o momento de dipolo?

**10.16** Qual é a relação entre momento de dipolo de uma molécula e momento de dipolo associado a uma ligação? Como é possível uma molécula ter momentos de dipolo não nulos associados a ligações e, no entanto, ser apolar?

**10.17** Um átomo não pode possuir momento de dipolo permanente. Por quê?

**10.18** As ligações nas moléculas de hidreto de berílio ($BeH_2$) são polares e, apesar disso, o momento de dipolo da molécula é zero. Explique.

### *Problemas*

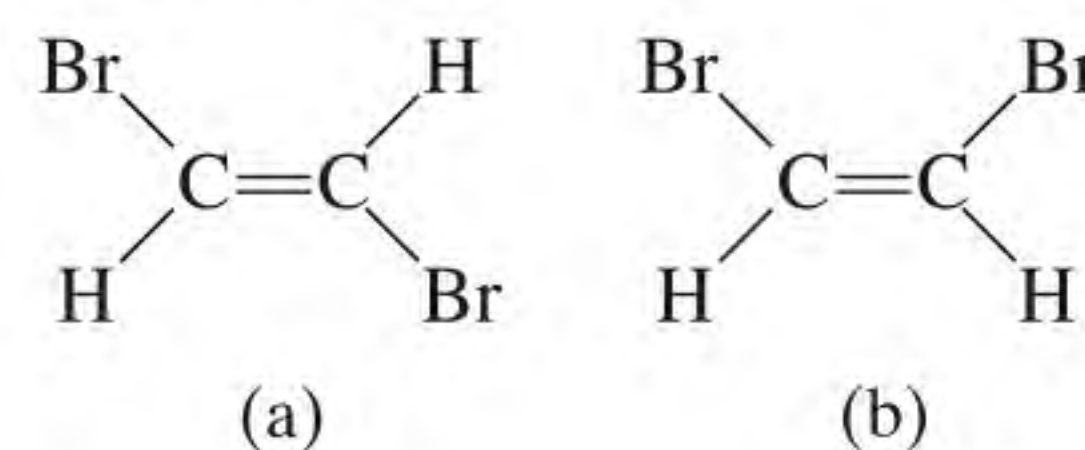
**10.19** Tendo em consideração a Tabela 10.3, disponha as seguintes moléculas em ordem crescente de momento de dipolo: $H_2O$, $H_2S$, $H_2Te$ e $H_2Se$.

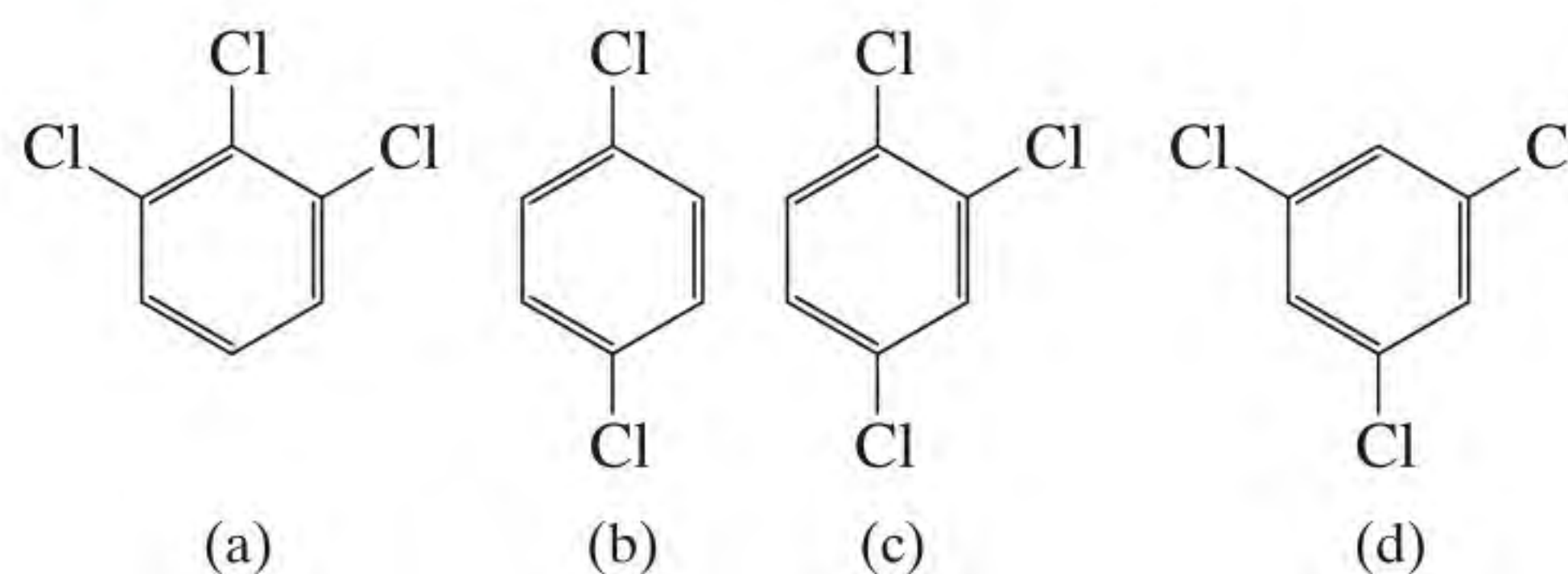
**10.20** Os momentos de dipolo dos haletos de hidrogênio decrescem de HF para HI (ver Tabela 10.3). Explique esta tendência.

**10.21** Coloque as seguintes moléculas em ordem crescente de momento de dipolo: $H_2O$, $CBr_4$, $H_2S$, HF, $NH_3$ e $CO_2$.

**10.22** A molécula de OCS tem um momento de dipolo superior ou inferior ao da molécula de $CS_2$?

**10.23** Qual das seguintes moléculas tem um momento de dipolo mais elevado?

(a) Br(H)C=C(H)Br (trans) (b) Br(H)C=C(H)Br (cis)

**10.24** Disponha os seguintes compostos em ordem crescente de momento de dipolo:

(a) 1,2,3-triclorobenzeno (b) 1,4-diclorobenzeno (c) 1,2,4-triclorobenzeno (d) 1,3,5-triclorobenzeno

## Teoria da ligação de valência

### *Questões de revisão*

**10.25** Em que consiste a teoria da ligação de valência? Em que difere esta teoria do conceito de Lewis de ligação química?

**10.26** Utilize a teoria da ligação de valência para explicar as ligações químicas em $Cl_2$ e HCl. Mostre como os orbitais atômicos se sobrepõem quando se forma uma ligação.

**10.27** Desenhe a curva de variação de energia potencial para a formação da ligação na molécula de $F_2$.

## Hibridização

### *Questões de revisão*

**10.28** (a) O que é hibridização de orbitais atômicos? Por que é impossível que um átomo isolado apresente orbitais atômicos híbridos? (b) Quais são as diferenças entre um orbital híbrido e um orbital atômico puro? Dois orbitais 2*p* de um átomo podem se combinar para formar dois orbitais híbridos?

**10.29** Qual é o ângulo entre os dois orbitais híbridos a seguir, pertencentes ao mesmo átomo? (a) Orbitais híbridos *sp* e *sp*, (b) Orbitais híbridos $sp^2$ e $sp^2$, (c) Orbitais híbridos $sp^3$ e $sp^3$.

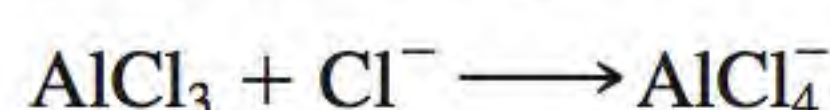
**10.30** Como distinguir uma ligação sigma de uma ligação pi?

### *Problemas*

**10.31** Utilize a hibridização de orbitais atômicos para descrever as ligações na molécula de $AsH_3$.

**10.32** Qual é o estado de hibridização do Si em $SiH_4$ e em $H_3Si—SiH_3$?

**10.33** Descreva a mudança de hibridização (se existir) do átomo de Al na seguinte reação.

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

**10.34** Considere a reação:

$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B—NH_3$$

Descreva as mudanças de hibridização (se existirem) dos átomos B e N como resultado da reação.

**10.35** Que orbitais híbridos são utilizados pelos átomos de nitrogênio nas seguintes espécies? (a) $NH_3$, (b) $H_2N—NH_2$, (c) $NO_3^-$.

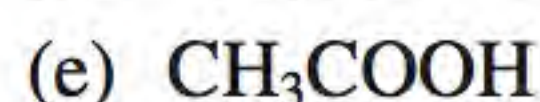
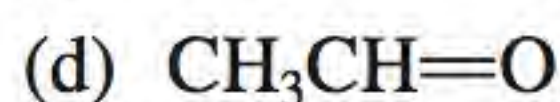
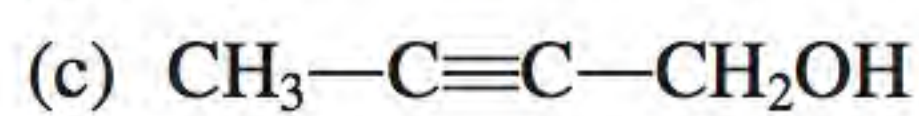
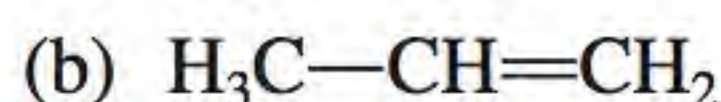
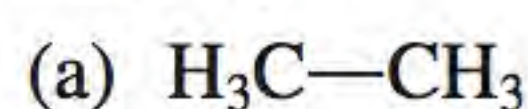
**10.36** Quais são os orbitais híbridos do carbono nas seguintes moléculas?

(a) $H_3C—CH_3$

(b) $H_3C—CH=CH_2$

(c) $CH_3—C\equiv C—CH_2OH$

(d) $CH_3CH=O$

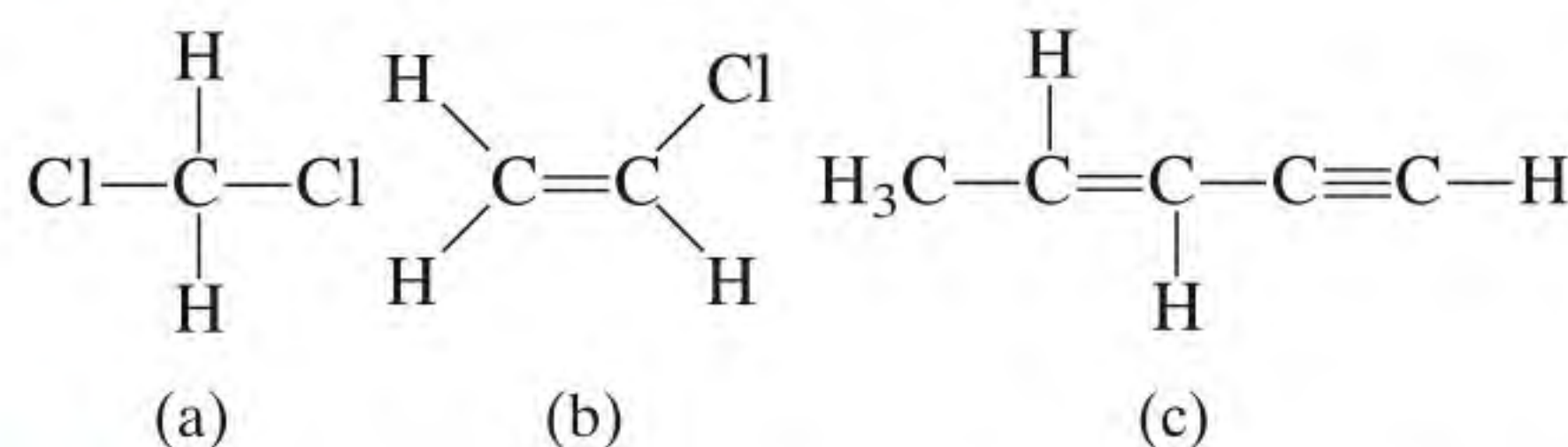
(e) $CH_3COOH$

**10.37** Que orbitais híbridos são utilizados pelos átomos de carbono nas seguintes espécies? (a) CO, (b) $CO_2$, (c) $CN^-$.

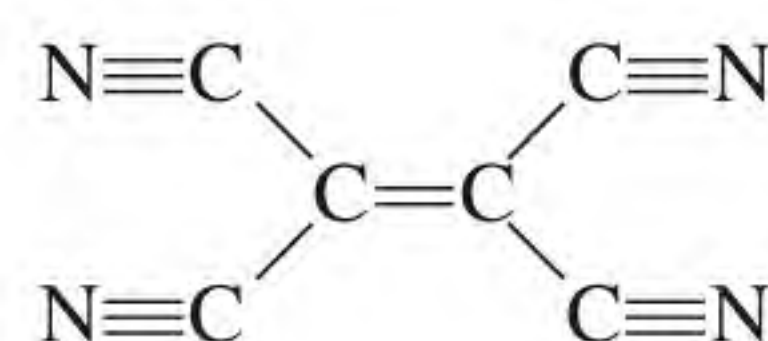
**10.38** Qual é o estado de hibridização do átomo central de N no íon azida, $N_3^-$ (Arranjo dos átomos: NNN.)

**10.39** A molécula de aleno $H_2C=C=CH_2$ é linear (os três átomos C situam-se ao longo de uma linha reta). Quais são os estados de hibridização dos átomos de carbono? Desenhe diagramas que mostrem a formação das ligações sigma e pi na molécula de aleno.

**10.40** Descreva a hibridização do fósforo em $PF_5$.

**10.41** Quantas ligações sigma e pi existem em cada uma das seguintes moléculas?

(a) Cl—C(H)(H)—Cl   (b) H(H)C=C(Cl)(H)   (c) $H_3C—C(H)=C(H)—C\equiv C—H$

**10.42** Quantas ligações pi e sigma existem na molécula de tetracianoetileno?

$(N\equiv C)_2C=C(C\equiv N)_2$

**10.43** Qual é a fórmula de um cátion composto de iodo e flúor cujo átomo de iodo tem uma hibridização $sp^3d$?

**10.44** Qual é a fórmula de um ânion composto de iodo e flúor cujo átomo de iodo tem uma hibridização $sp^3d^2$?

## Teoria dos orbitais moleculares

### *Questões de revisão*

**10.45** O que é a teoria dos orbitais moleculares? Quais são as diferenças entre esta teoria e a teoria da ligação de valência?

**10.46** Faça um esboço dos seguintes orbitais moleculares: $\sigma_{1s}$, $\sigma^{\star}_{1s}$, $\pi_{2p}$ e $\pi^{\star}_{2p}$. Compare as suas energias.

**10.47** Compare as seguintes teorias de ligação química: teoria de Lewis, teoria da ligação de valência e teoria dos orbitais moleculares.

**10.48** Explique o significado de ordem de ligação. A ordem de ligação pode ser utilizada para fazer comparações quantitativas da força de ligações químicas?

### *Problemas*

**10.49** Utilize orbitais moleculares para explicar as variações da distância internuclear que ocorrem quando a molécula de $H_2$ é ionizada primeiro a $H_2^+$ e depois a $H_2^{2+}$.

**10.50** A formação de $H_2$ a partir de dois átomos de H é um processo energeticamente favorável. Apesar disso, em termos estatísticos, a probabilidade de dois átomos de H reagirem para formar a molécula de $H_2$ é menor que 100%. Além de argumentos energéticos, como você justificaria esta observação apenas a partir dos valores de spin eletrônico dos dois átomos de H?

**10.51** Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para cada uma das seguintes espécies: $He_2$, HHe, $He_2^+$. Utilize os valores de ordem de ligação para comparar as suas estabilidades relativas. (Trate HHe como uma molécula diatômica com três elétrons.)

**10.52** Disponha as seguintes espécies em ordem crescente de estabilidade: $Li_2$, $Li_2^+$ $Li_2^-$. Justifique a sua resposta desenhando um diagrama de nível de energia de orbital molecular.

**10.53** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para explicar por que a molécula $Be_2$ não existe.

**10.54** Qual é a espécie com maior comprimento de ligação: $B_2$ ou $B_2^+$? Explique em termos da teoria dos orbitais moleculares.

**10.55** O acetileno ($C_2H_2$) tem tendência em perder dois prótons e formar o íon carbeto ($C_2^{2-}$), que está presente em diversos compostos iônicos, como $CaC_2$ e $MgC_2$. Descreva as ligações no íon $C_2^{2-}$ utilizando a teoria dos orbitais moleculares. Compare a ordem de ligação de $C_2^{2-}$ com a ordem de ligação de $C_2$.

**10.56** Compare as descrições da molécula de oxigênio pela teoria de Lewis e pela teoria dos orbitais moleculares.

**10.57** Explique por que a ordem de ligação de $N_2$ é maior do que a de $N_2^+$ mas a ordem de ligação de $O_2$ é menor do que a de $O_2^+$.

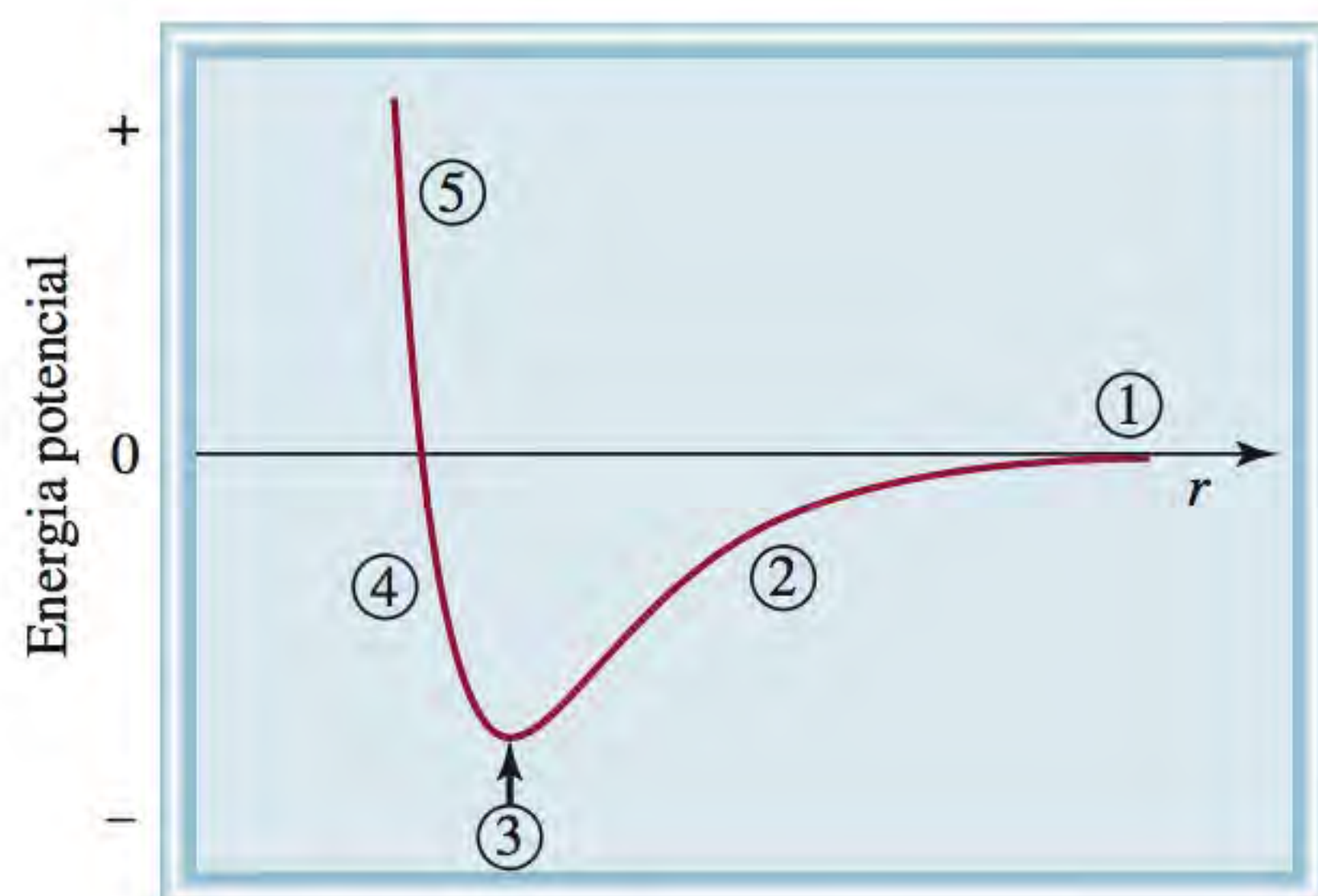
**10.58** Compare as estabilidades relativas das seguintes espécies e indique suas propriedades magnéticas (isto é, se são diamagnéticas ou paramagnéticas): $O_2$, $O_2^+$, $O_2^-$ (íon superóxido), $O_2^{2-}$ (íon peróxido).

**10.59** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para comparar as estabilidades relativas de $F_2$ e $F_2^+$.

**10.60** Uma ligação simples é, quase sempre, uma ligação sigma, enquanto uma ligação dupla é quase sempre constituída por uma ligação sigma e uma ligação pi. Há muito poucas exceções a esta regra. Mostre que as moléculas $B_2$ e $C_2$ são exemplos dessas exceções.

**10.61** Em 2009, o íon $N_2^{3-}$ foi isolado. Use um diagrama de orbital molecular para comparar as suas propriedades (ordem de ligação e magnetismo) com o íon isoeletrônico $O_2^-$.

**10.62** A seguinte curva de energia potencial representa a formação de $F_2$ a partir de dois átomos de F. Descreva o estado da ligação nas regiões marcadas.

Energia potencial: + 0 –; r; ① ② ③ ④ ⑤

## Orbitais moleculares deslocalizados

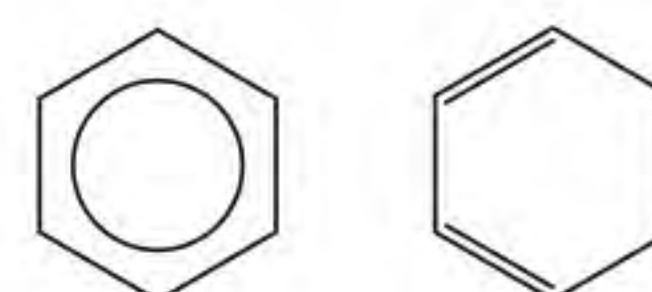
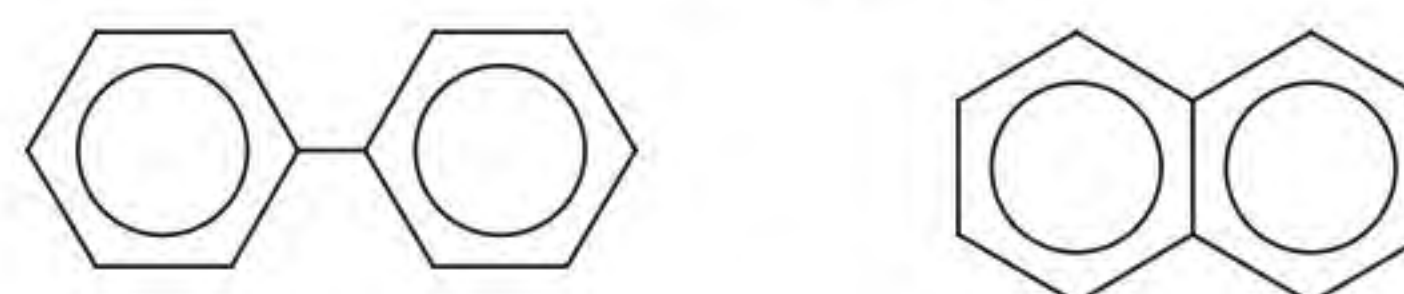
### *Questões de revisão*

**10.63** Em que difere um orbital molecular deslocalizado de um orbital molecular idêntico aos que se encontram nas moléculas de $H_2$ ou de $C_2H_4$? Quais são as condições mínimas (por exemplo, número de átomos e tipos de orbitais) para que se forme um orbital molecular deslocalizado?

**10.64** Vimos no Capítulo 9 que o conceito de ressonância é útil para descrever espécies químicas como a molécula de benzeno e o íon carbonato. Como a teoria dos orbitais moleculares trata estas espécies?

### *Problemas*

**10.65** O etileno ($C_2H_4$) e o benzeno ($C_6H_6$) contêm ambos a ligação C═C. A reatividade do etileno é maior do que a do benzeno. Por exemplo, o etileno reage facilmente com o bromo molecular, enquanto o benzeno é em geral inerte em relação ao bromo molecular e a muitos outros compostos. Explique esta diferença de reatividade.

**10.66** Explique por que o símbolo da esquerda representa melhor a molécula de benzeno do que o símbolo da direita.

**10.67** Diga qual das seguintes moléculas tem um orbital mais deslocalizado e justifique a sua escolha.

(*Sugestão:* ambas as moléculas contêm dois anéis benzênicos. No naftaleno (à direita), os dois anéis estão fundidos. No bifenilo (à esquerda), os dois anéis estão unidos por uma ligação simples e podem rodar em torno dessa ligação.)

**10.68** O fluoreto de nitrila ($FNO_2$) é muito reativo quimicamente. Os átomos de flúor e de oxigênio estão ligados ao átomo de nitrogênio. (a) Escreva uma estrutura de Lewis para o $FNO_2$. (b) Indique qual é a hibridização do átomo de nitrogênio. (c) Utilize a teoria dos orbitais moleculares para descrever as ligações nesta molécula. Onde se situam os orbitais moleculares deslocalizados?

**10.69** Utilize orbitais moleculares deslocalizados para descrever as ligações no íon nitrato $NO_3^-$.

**10.70** Qual é o estado de hibridização do átomo central O na molécula $O_3$? Utilize orbitais moleculares deslocalizados para descrever as ligações nesta molécula.

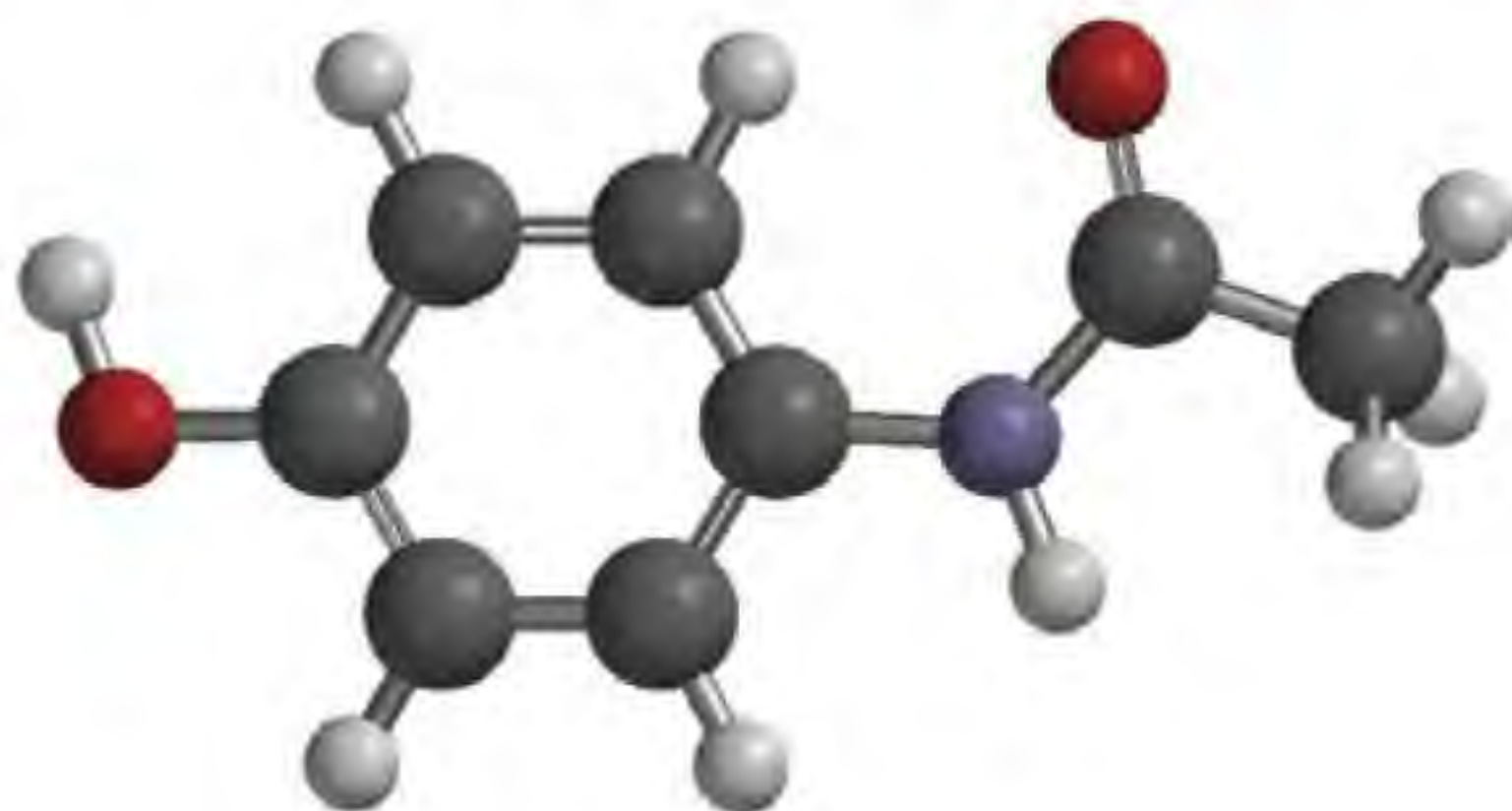
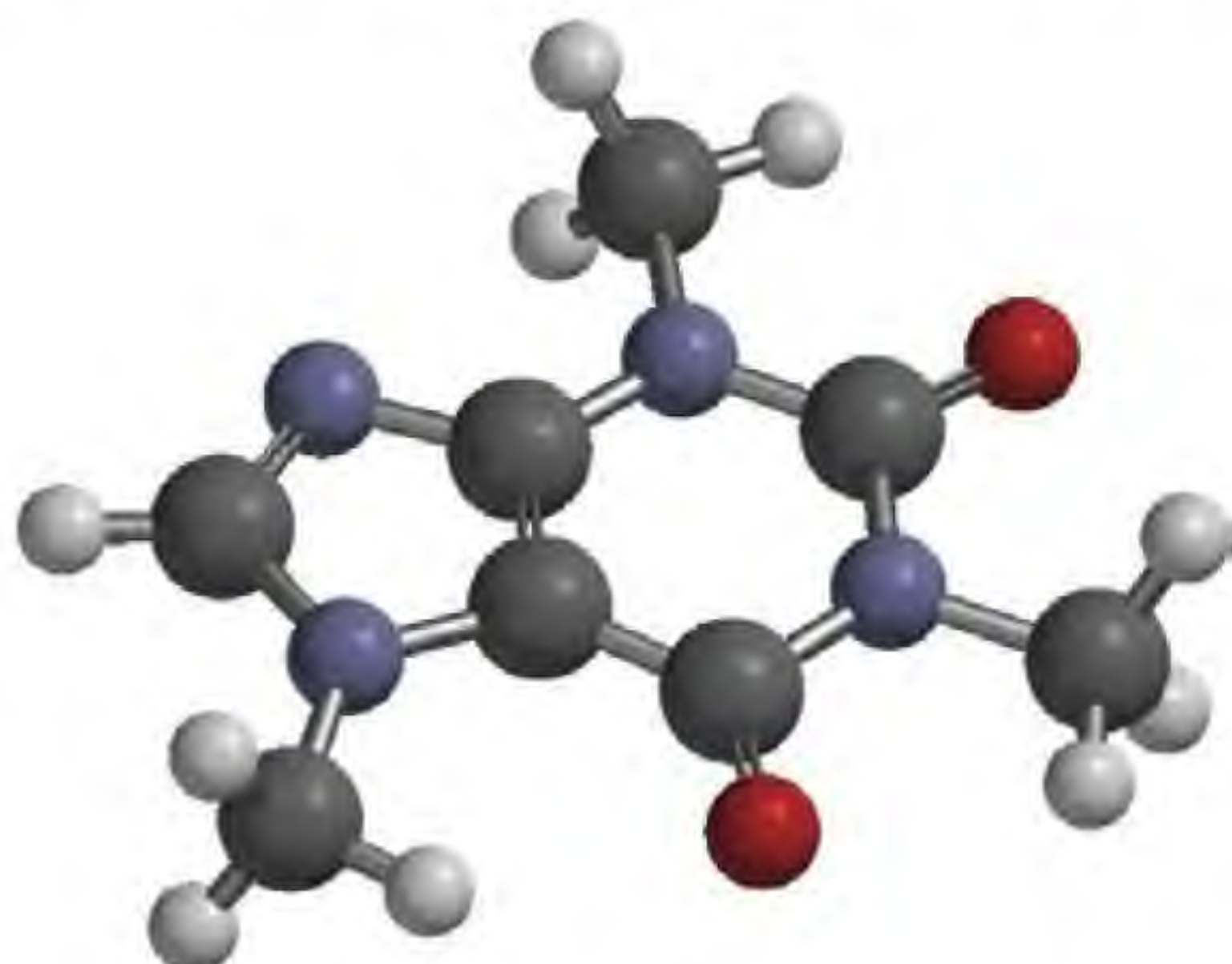
### *Problemas adicionais*

**10.71** Das seguintes espécies químicas, qual é a que não deverá ter uma geometria tetraédrica? (a) $SiBr_4$, (b) $NF_4^+$, (c) $SF_4$, (d) $BeCl_4^{2-}$, (e) $BF_4^-$, (f) $AlCl_4^-$.

**10.72** Desenhe a estrutura de Lewis do brometo de mercúrio(II). Esta molécula é linear ou angular? Como você estabeleceria a sua geometria?

**10.73** Faça o esquema dos momentos de dipolo associados às ligações e dos momentos de dipolo resultantes para as seguintes moléculas: $H_2O$, $PCl_3$, $XeF_4$, $PCl_5$ e $SF_6$.

**10.74** Embora o carbono e o silício sejam ambos elementos do Grupo 14, há poucos casos conhecidos de ligações Si=Si. Explique por que as ligações duplas silício-silício são, em geral, instáveis. (*Sugestão:* o átomo de Si é mais volumoso que o átomo de C, ver raios na Figura 8.5. Que efeito este fato terá na formação de ligações duplas?)

**10.75** O acetaminofeno é a substância ativa do Tylenol. (a) Escreva a fórmula molecular do composto. (b) Qual é o estado de hibridização de cada átomo de C, N e O? (c) Descreva a geometria ao redor de cada átomo C, N e O.

**10.76** A cafeína é uma droga estimulante presente no café. (a) Escreva a fórmula molecular do composto. (b) Qual é o estado de hibridização de cada átomo de C, N e O? (c) Descreva a geometria ao redor de cada átomo C, N e O.

**10.77** Preveja a geometria da molécula de dicloreto de enxofre ($SCl_2$) e a hibridização do átomo de enxofre.

**10.78** O pentafluoreto de antimônio, $SbF_5$, reage com $XeF_4$ e com $XeF_6$ para formar os compostos iônicos $XeF_3^+SbF_6^-$ e $XeF_5^+SbF_6^-$. Descreva a geometria dos cátions e do ânion destes dois compostos.

**10.79** Escreva as estruturas de Lewis das seguintes moléculas e forneça as informações adicionais pedidas em cada caso: (a) $BF_3$. Geometria: planar ou não planar? (b) $ClO_3^-$. Geometria: planar ou não planar? (c) $H_2O$. Mostre a direção do momento de dipolo resultante. (d) $OF_2$. Molécula polar ou apolar? (e) $NO_2$. Faça uma estimativa do ângulo ONO.

**10.80** Preveja os ângulos de ligação nas seguintes moléculas: (a) $BeCl_2$, (b) $BCl_3$, (c) $CCl_4$, (d) $CH_3Cl$, (e) $Hg_2Cl_2$ (arranjo dos átomos: ClHgHgCl), (f) $SnCl_2$, (g) $H_2O_2$, (h) $SnH_4$.

**10.81** Faça uma comparação sucinta entre o modelo RPECV e a hibridização com o estudo da geometria molecular.

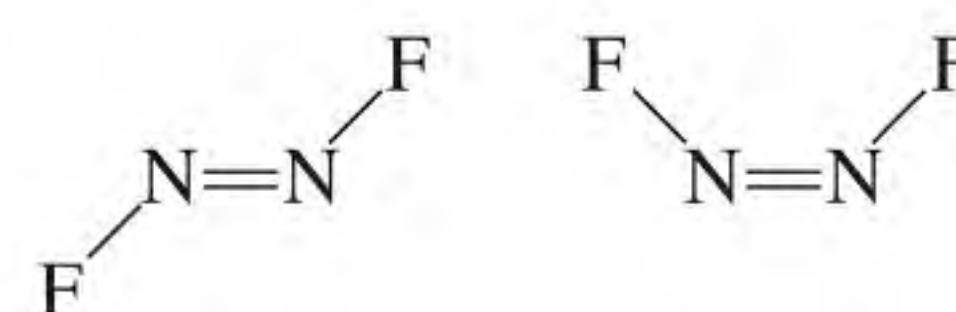
**10.82** Descreva o estado de hibridização do arsênio na molécula de pentafluoreto de arsênio ($AsF_5$).

**10.83** Escreva as estruturas de Lewis das seguintes moléculas e íon e forneça as informações adicionais pedidas em cada caso: (a) $SO_3$. Polar ou apolar? (b) $PF_3$. Polar ou apolar? (c) $F_3SiH$. Mostre a direção do momento de dipolo resultante. (d) $SiH_3^-$. Geometria plana ou piramidal? (e) $Br_2CH_2$. Molécula polar ou apolar?

**10.84** Quais das seguintes moléculas e íons são lineares? $ICl_2^-$, $IF_2^+$, $OF_2$, $SnI_2$ e $CdBr_2$.

**10.85** Escreva a estrutura de Lewis do íon $BeCl_4^{2-}$. Preveja a sua geometria e descreva o estado de hibridização do átomo de Be.

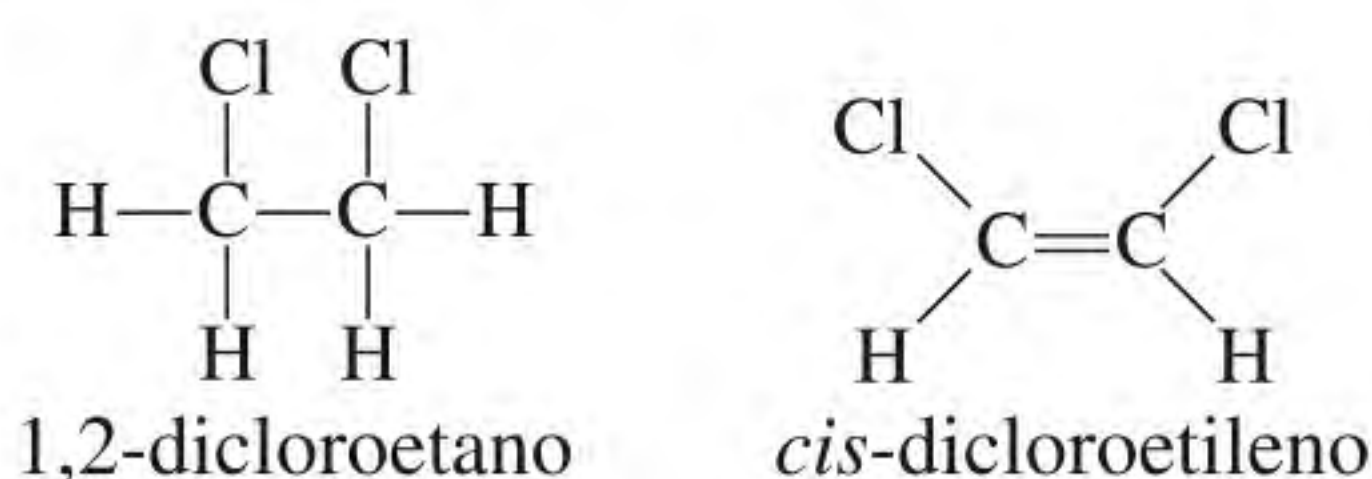
**10.86** A molécula $N_2F_2$ pode existir com duas geometrias alternativas:

```
        F     F     F
       /       \   /
   N=N          N=N
  /
 F
```

(a) Qual é a hibridização do átomo N na molécula?

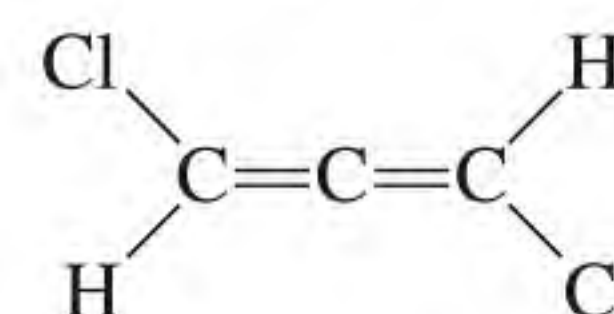
(b) Qual das duas geometrias alternativas tem momento de dipolo não nulo?

**10.87** O ciclopropano ($C_3H_6$) tem a forma de um triângulo, com um átomo C em cada vértice ligado a dois átomos de H e a dois outros átomos de C. O cubano ($C_8H_8$) tem a forma de um cubo em que um átomo C está ligado a um átomo de H e a três outros átomos de C situados em vértices do cubo. (a) Desenhe estruturas de Lewis para estas moléculas. (b) Compare os ângulos CCC nestas moléculas com os ângulos previstos para um átomo de C com hibridização $sp^3$. (c) Estas moléculas serão fáceis de sintetizar?

**10.88** O composto 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) é apolar, enquanto o *cis*-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tem um momento de dipolo não nulo:

```
   Cl Cl          Cl       Cl
   |  |             \     /
 H—C——C—H            C=C
   |  |             /     \
   H  H            H       H
1,2-dicloroetano  cis-dicloroetileno
```

Esta diferença deve-se ao fato de os grupos ligados por uma ligação simples poderem efetuar uma rotação em torno dessa ligação, enquanto os grupos ligados por uma ligação dupla não podem fazer isso. Com base nos seus conhecimentos sobre ligação química, explique por que existe rotação na molécula de 1,2-dicloroetano mas não na de *cis*-dicloroetileno.

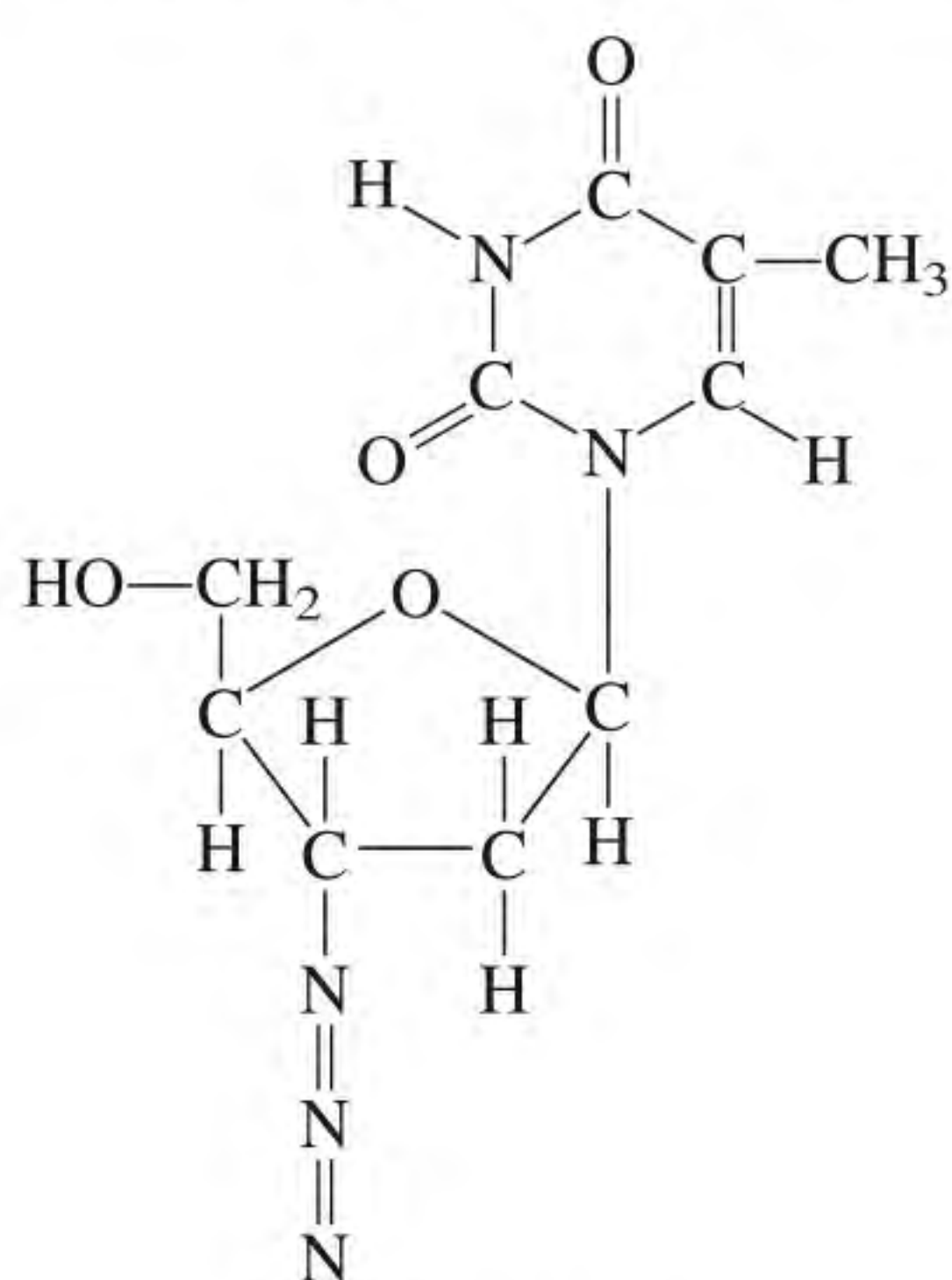
**10.89** A molécula seguinte possui momento de dipolo?

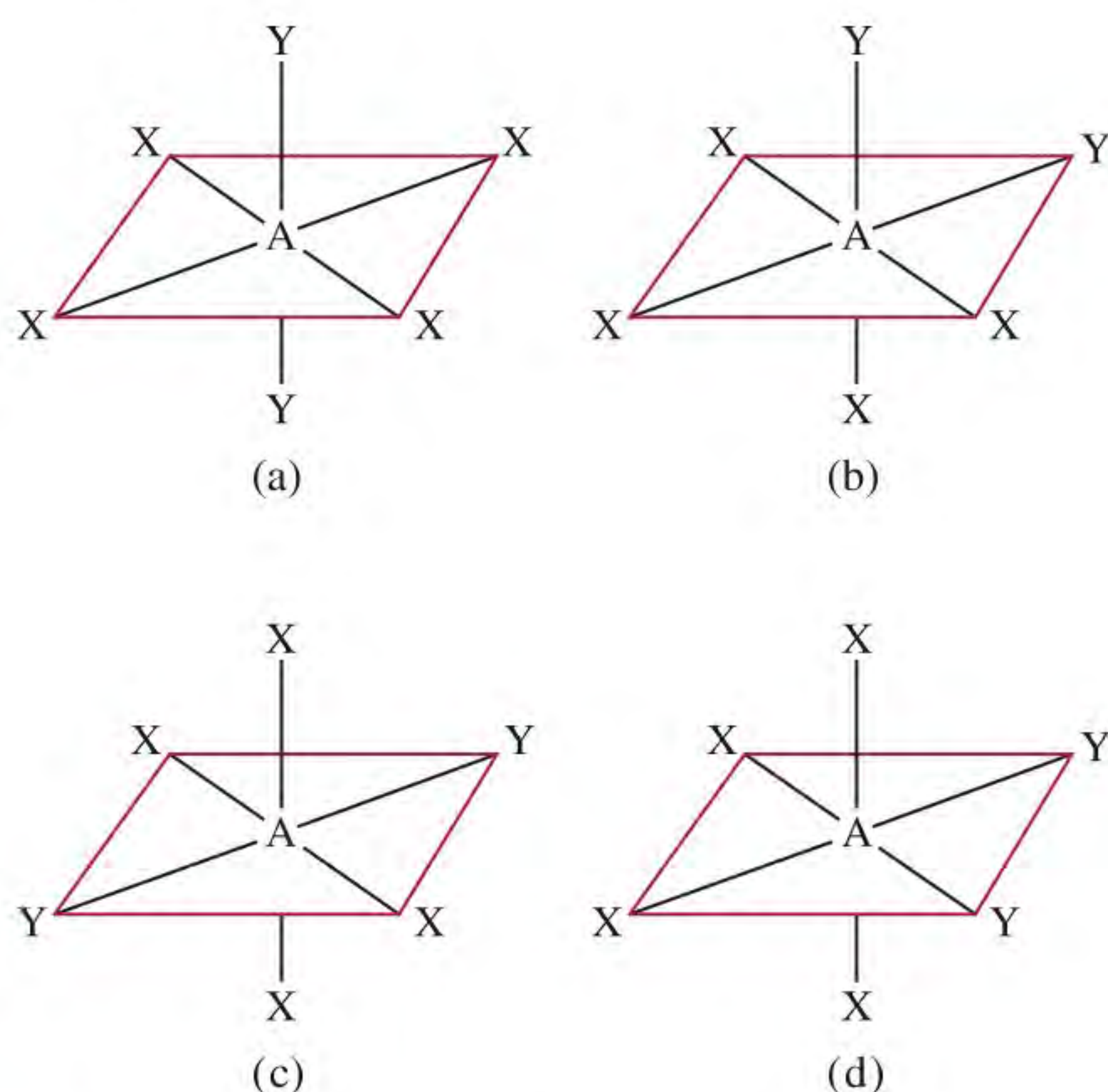
```
Cl          H
  \        /
   C=C=C
  /        \
H           Cl
```

(*Sugestão:* ver resposta ao Problema 10.39.)

**10.90** Os gases de efeito estufa contribuem para o aquecimento global da atmosfera e possuem momento de dipolo ou podem adotar formas angulares ou distorcidas com momento de dipolo não nulo. Quais dos seguintes gases promovem o efeito estufa? $N_2$, $O_2$, $O_3$, CO, $CO_2$, $NO_2$, $N_2O$, $CH_4$, $CFCl_3$.

**10.91** O ângulo de ligação na molécula de $SO_2$ é próximo de 120°, apesar de haver um par isolado no átomo S. Explique.

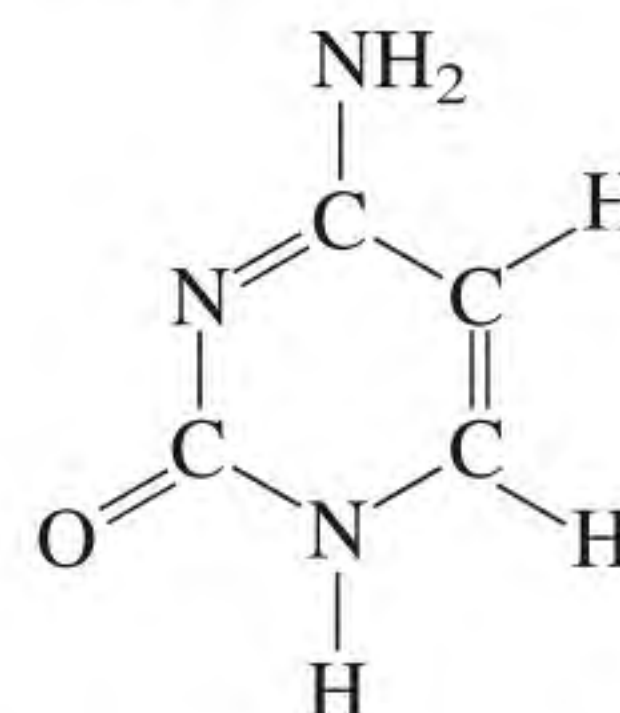
**10.92** O composto 3′-azido-3′-desoxitimidina, conhecido como AZT, apresentado aqui, é um dos medicamentos usados no tratamento da síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS). Quais são os estados de hibridização dos átomos de C e de N nesta molécula?

O
H N C C—CH₃
O C N C H
HO—CH₂ O
C H H C
H C—C H
N H
N
N

**10.93** As seguintes moléculas ($AX_4Y_2$) têm todas geometria octaédrica. Agrupe as moléculas que são equivalentes entre si.

(a) (b) (c) (d)

**10.94** O tetracloreto de carbono ($CCl_4$) e o tetracloreto de silício ($SiCl_4$) são semelhantes em geometria e hibridização. Contudo, o $CCl_4$ não reage com a água, mas o $SiCl_4$ reage. Explique esta diferença entre as suas reatividades químicas. (*Sugestão:* acredita-se que a primeira etapa da reação é a adição de uma molécula de água ao átomo de Si em $SiCl_4$.)

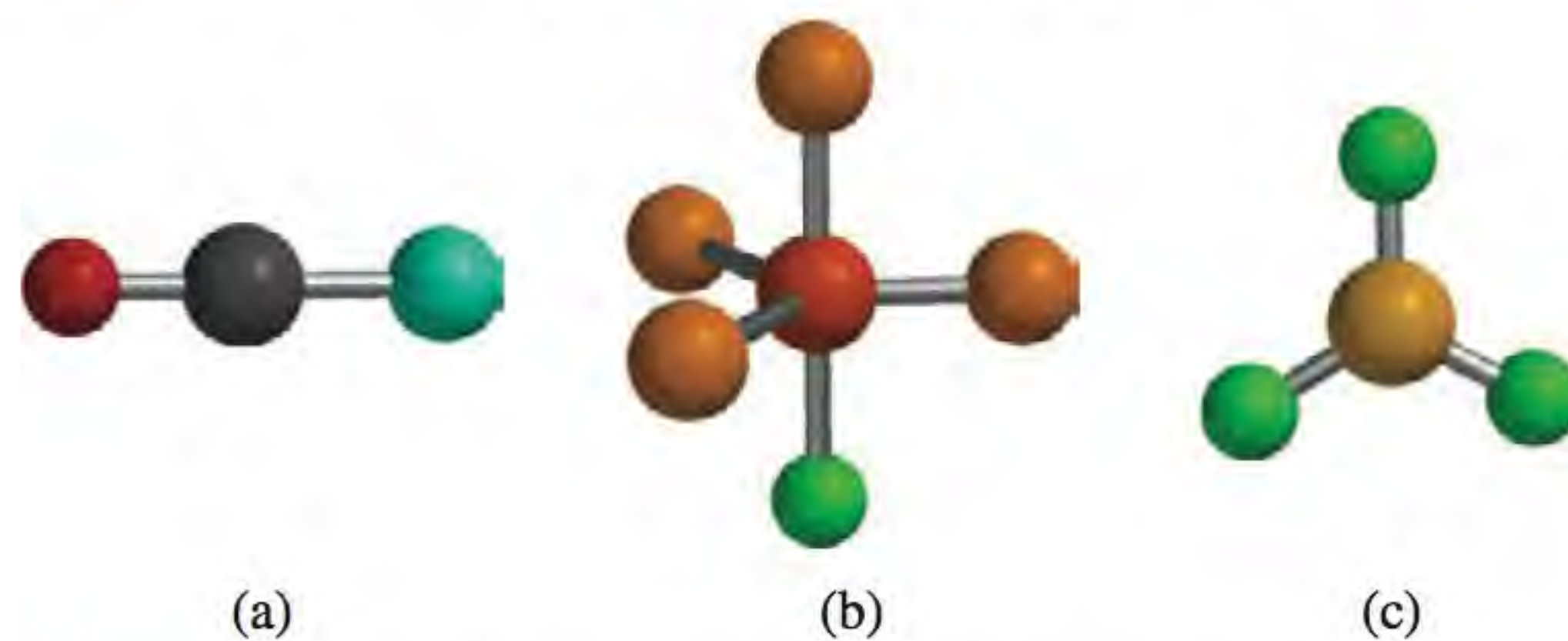
**10.95** Escreva a configuração eletrônica da molécula $B_2$ no estado fundamental. A molécula é diamagnética ou paramagnética?

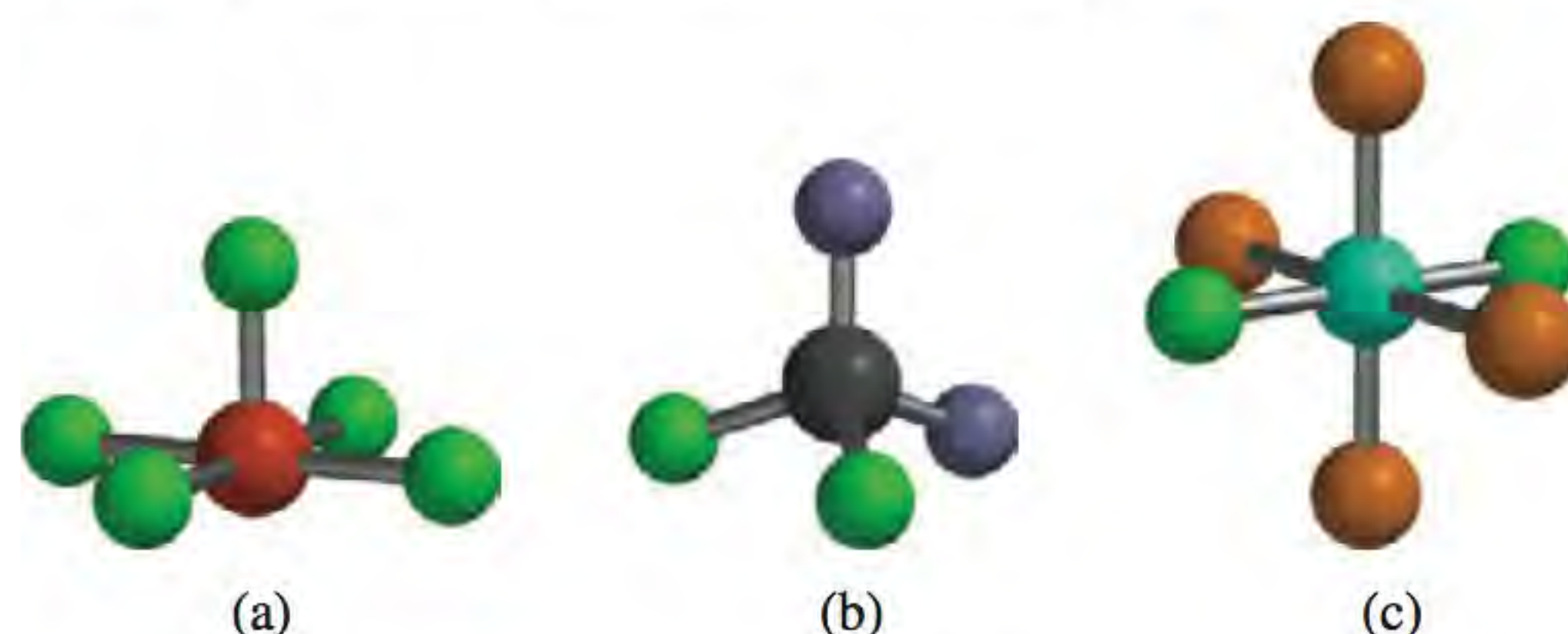
**10.96** Quais são os estados de hibridização dos átomos C e N na seguinte molécula?

NH₂
N C C H
O C N C H
H

**10.97** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para explicar a diferença entre as entalpias de ligação de $F_2$ e $F_2^-$ (ver Problema 9.110).

**10.98** A partir do texto em *Química em Ação* na página 428, responda às seguintes perguntas: (a) Se você quisesse cozinhar um assado (cabrito ou vitela), você utilizaria um forno de micro-ondas ou um forno convencional? (b) O radar permite localizar um objeto ao medir o intervalo de tempo que o eco de uma micro-onda necessita para retornar à origem e ao determinar a direção por ele seguida. O radar funcionaria se oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono fossem moléculas polares? (c) Quando o radar foi inicialmente testado no Canal da Mancha, durante a Segunda Guerra Mundial, os resultados foram inconclusivos, apesar de o equipamento estar funcionando perfeitamente. Por quê? (*Sugestão:* na região há frequentes nevoeiros.)

**10.99** Quais das seguintes moléculas são polares?

(a) (b) (c)

**10.100** Quais das seguintes moléculas são polares?

(a) (b) (c)

**10.101** A forma alotrópica estável do fósforo é $P_4$, no qual cada átomo P está ligado a três outros átomos P. Desenhe uma estrutura de Lewis para esta molécula e descreva a sua geometria. A altas temperaturas, o $P_4$ dissocia-se e forma moléculas de $P_2$ que têm uma ligação P═P. Explique por que o $P_4$ é mais estável do que o $P_2$.

**10.102** Com base na Tabela 9.4, explique por que a entalpia de ligação de $Cl_2$ é maior do que a de $F_2$. (*Sugestão:* os comprimentos de ligação de $F_2$ e de $Cl_2$ são 142 pm e 199 pm, respectivamente.)

**10.103** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para explicar as ligações químicas no íon azida ($N_3^-$). (O arranjo dos átomos é NNN.)

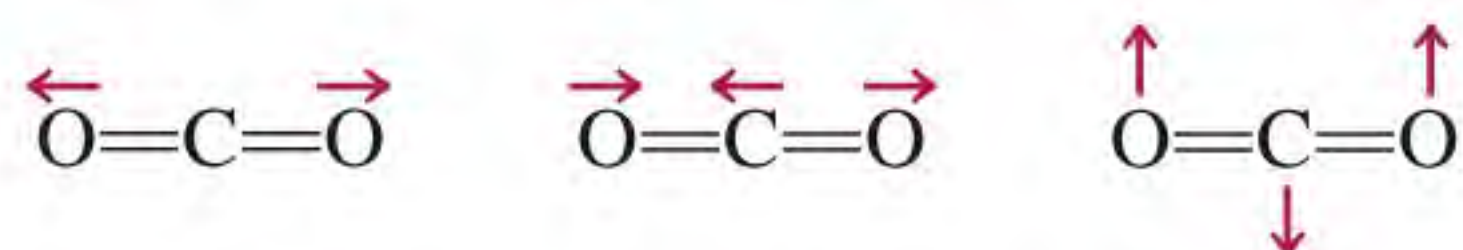
**10.104** O caráter iônico da ligação em uma molécula diatômica pode ser estimado pela fórmula

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

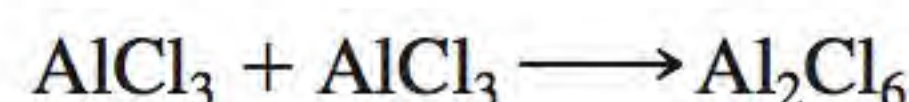
onde $\mu$ é o momento de dipolo determinado experimentalmente (em C m), $e$ é a carga eletrônica e $d$ é o comprimento de ligação em metros. (A quantidade $ed$ é o momento de dipolo hipotético para o caso em que a transferência de um elétron do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo é completa.) Sabendo que o momento de dipolo e o comprimento de ligação de HF são, respectivamente, 1,92 D e 91,7 pm, calcule a porcentagem de caráter iônico da molécula.

**10.105** Desenhe três estruturas de Lewis para os compostos com a fórmula $C_2H_2F_2$. Indique o(s) composto(s) polar(es).

**10.106** Os gases de efeito estufa absorvem radiação infravermelha (calor) emitida a partir da Terra e contribuem para o aquecimento global. A molécula de um destes gases possui um momento de dipolo permanente ou então um momento de dipolo transitório como resultado dos seus movimentos vibratórios. Considere três dos modos vibracionais do dióxido de carbono

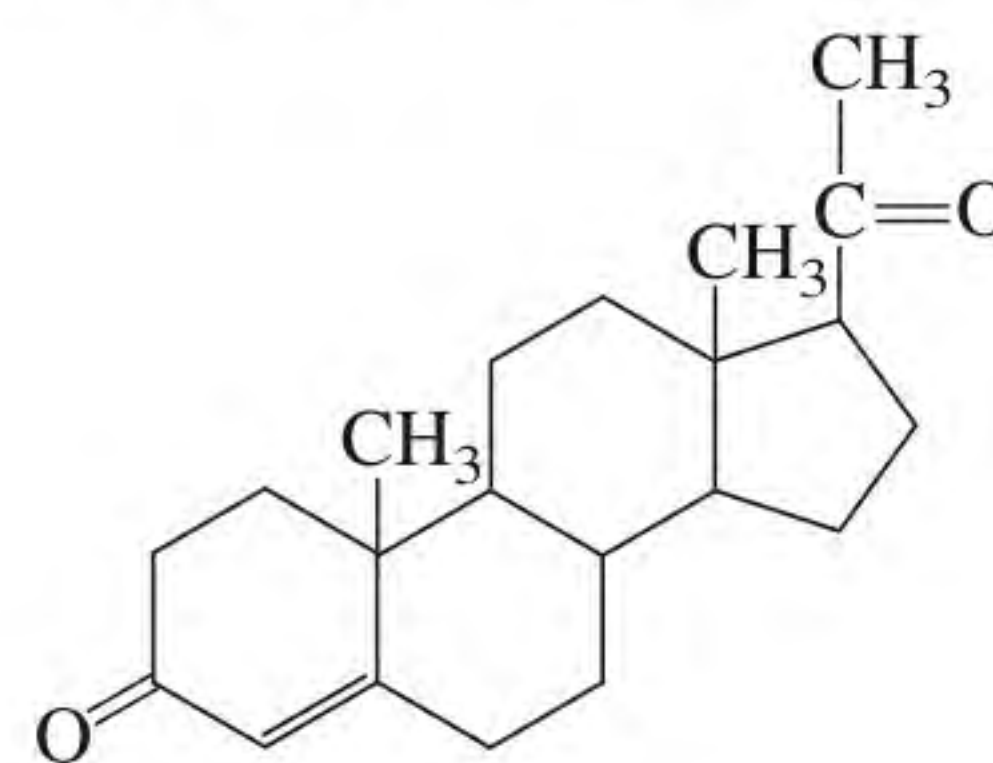
$$\overleftarrow{O}=C=\overrightarrow{O} \qquad \overrightarrow{O}=\overleftarrow{C}=\overrightarrow{O} \qquad \overset{\uparrow}{O}=\underset{\downarrow}{C}=\overset{\uparrow}{O}$$

onde as setas indicam o movimento dos átomos. (Durante uma vibração completa, os átomos movem-se para uma posição extrema e em seguida voltam em direção oposta para a outra posição extrema.) Quais das vibrações anteriores são responsáveis pelo $CO_2$ atuar como um gás de efeito estufa? Quais das seguintes moléculas podem atuar como um gás de efeito estufa: $N_2$, $O_2$, CO, $NO_2$ e $N_2O$?

**10.107** O tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) é uma molécula deficiente em elétrons e que tem tendência a formar um dímero (uma molécula formada por duas unidades $AlCl_3$):

$$AlCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow Al_2Cl_6$$

(a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o dímero.
(b) Descreva o estado de hibridização do Al em $AlCl_3$ e $Al_2Cl_6$.
(c) Faça um esboço da geometria do dímero.
(d) Estas moléculas possuem momento de dipolo?

**10.108** As moléculas de *cis*-dicloroetileno e de *trans*-dicloroetileno apresentadas na página 427 podem interconverter-se por irradiação ou aquecimento. (a) Começando com o *cis*-dicloroetileno, mostre que a rotação de 180° em torno da ligação C=C quebrará a ligação pi mas deixará a ligação sigma intacta. Explique como se forma o *trans*-dicloroetileno por este processo. (Trate a rotação de 180° como duas rotações consecutivas de 90°.) (b) Explique a diferença entre as energias de ligação da ligação pi (270 kJ/mol) e da ligação sigma (350 kJ/mol). (c) Calcule o maior comprimento de onda da radiação necessária para realizar esta conversão.

**10.109** A progesterona é um hormônio responsável pelas características sexuais femininas. A sua estrutura, escrita de modo simplificado, é apresentada a seguir (os vértices dos anéis representam átomos de carbono e a maior parte dos átomos de H são omitidos). Desenhe a estrutura completa da molécula mostrando todos os átomos de C e de H. Identifique os átomos de C que têm hibridização $sp^2$ e os que têm hibridização $sp^3$.

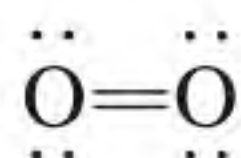
CH3
C=O
CH3
CH3
O

**10.110** Para cada um dos pares listados a seguir, diga qual deles tem a energia de primeira ionização mais elevada e justifique a sua escolha: (a) H ou $H_2$; (b) N ou $N_2$; (c) O ou $O_2$; (d) F ou $F_2$.

**10.111** A molécula de benzina ($C_6H_4$) é uma espécie muito reativa, que é parecida com o benzeno porque tem um anel formado por seis átomos de carbono. Desenhe uma estrutura de Lewis da molécula e justifique a sua alta reatividade.

**10.112** Suponha que o fósforo, elemento do terceiro período, forma uma molécula $P_2$ assim como o nitrogênio forma uma molécula de $N_2$. (a) Escreva a configuração eletrônica de $P_2$. Use $[Ne_2]$ para representar a configuração eletrônica para os primeiros dois períodos. (b) Calcule a sua ordem de ligação. (c) Quais são as suas propriedades magnéticas (diamagnética ou paramagnética)?

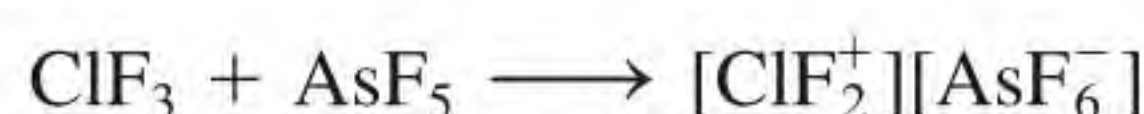
**10.113** Considere uma molécula de $N_2$ no seu primeiro estado excitado; isto é, quando um elétron no mais alto orbital molecular é promovido para o orbital molecular mais baixo. (a) Identifique os orbitais moleculares envolvidos e desenhe um diagrama que mostre a transição. (b) Compare a ordem e o comprimento de ligação do $N_2$* com o $N_2$, onde o asterisco representa a molécula excitada. (c) $N_2$* é diamagnético ou paramagnético? (d) Quando $N_2$* perde o seu excesso de energia e é convertido ao estado fundamental $N_2$, ele emite um fóton com um comprimento de onda de 470 nm, que faz parte das luzes da aurora. Calcule a diferença de energia entre estes dois níveis.

**10.114** Conforme mencionado neste capítulo, a estrutura de Lewis do $O_2$ é

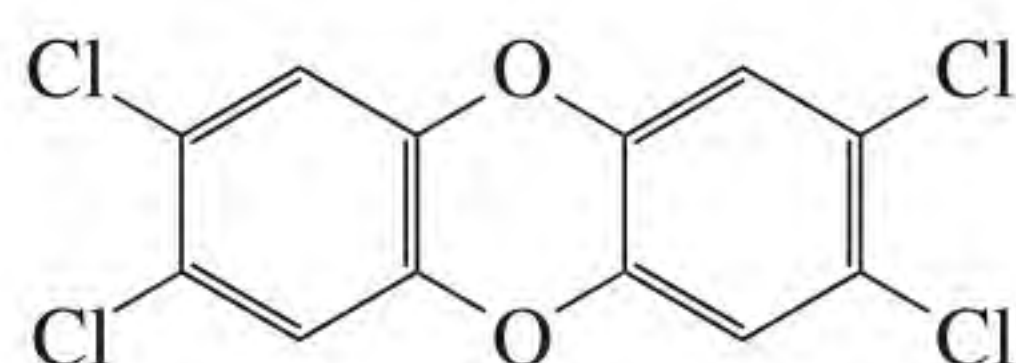
$$\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{\underset{..}{O}}$$

Use a teoria dos orbitais moleculares para demonstrar que a estrutura corresponde realmente a um estado excitado da molécula do oxigênio.

**10.115** Com base no Problema 9.137, descreva o estado de hibridização dos átomos de N e a forma geral do íon.

**10.116** Descreva a geometria e a hibridização dos reagentes e do produto da seguinte reação

$$ClF_3 + AsF_5 \longrightarrow [ClF_2^+][AsF_6^-]$$

**10.117** Desenhe a estrutura de Lewis da cetena ($C_2H_2O$) e descreva os estados de hibridização dos átomos de C. A molécula não tem ligações O—H. Desenhe, em diagramas separados, a formação das ligações sigma e pi.

**10.118** TCDD, ou 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, é um composto altamente tóxico

Cl Cl O Cl Cl O

Ele ganhou notoriedade em 2004, quando foi implicado no assassinato de um político ucraniano. (a) Descreva a sua geometria e indique se a molécula tem um momento de dipolo. (b) Quantas ligações pi e sigma há na molécula?

**10.119** Escreva a configuração eletrônica do íon cianeto ($CN^-$). Indique o nome de uma molécula estável que seja isoeletrônica com o íon.

**10.120** O monóxido de carbono (CO) é um composto venenoso devido à sua capacidade para se ligar fortemente com o $Fe^{2+}$ da molécula de hemoglobina. Os orbitais moleculares do CO têm a mesma ordem de energia que os da molécula do $N_2$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do CO e atribua cargas formais. Explique por que o CO tem um momento de dipolo de apenas 0,12 D. (b) Compare a ordem de ligação do CO com aquela obtida da teoria dos orbitais moleculares. (c) Qual dos átomos (C ou O) mais provavelmente formará ligações com o íon $Fe^{2+}$ da hemoglobina?

**10.121** Todas as geometrias discutidas neste capítulo se prestam à elucidação dos ângulos de ligação. A exceção é o tetraedro, pois os seus ângulos de ligação são difíceis de visualizar. Considere a molécula do $CCl_4$, que tem geometria tetraédrica e é apolar. Equacionando o momento de dipolo de uma determinada ligação C—Cl com os momentos de dipolo das outras três ligações C—Cl nas direções opostas, mostre que os ângulos de ligação são todos iguais a 109,5°.

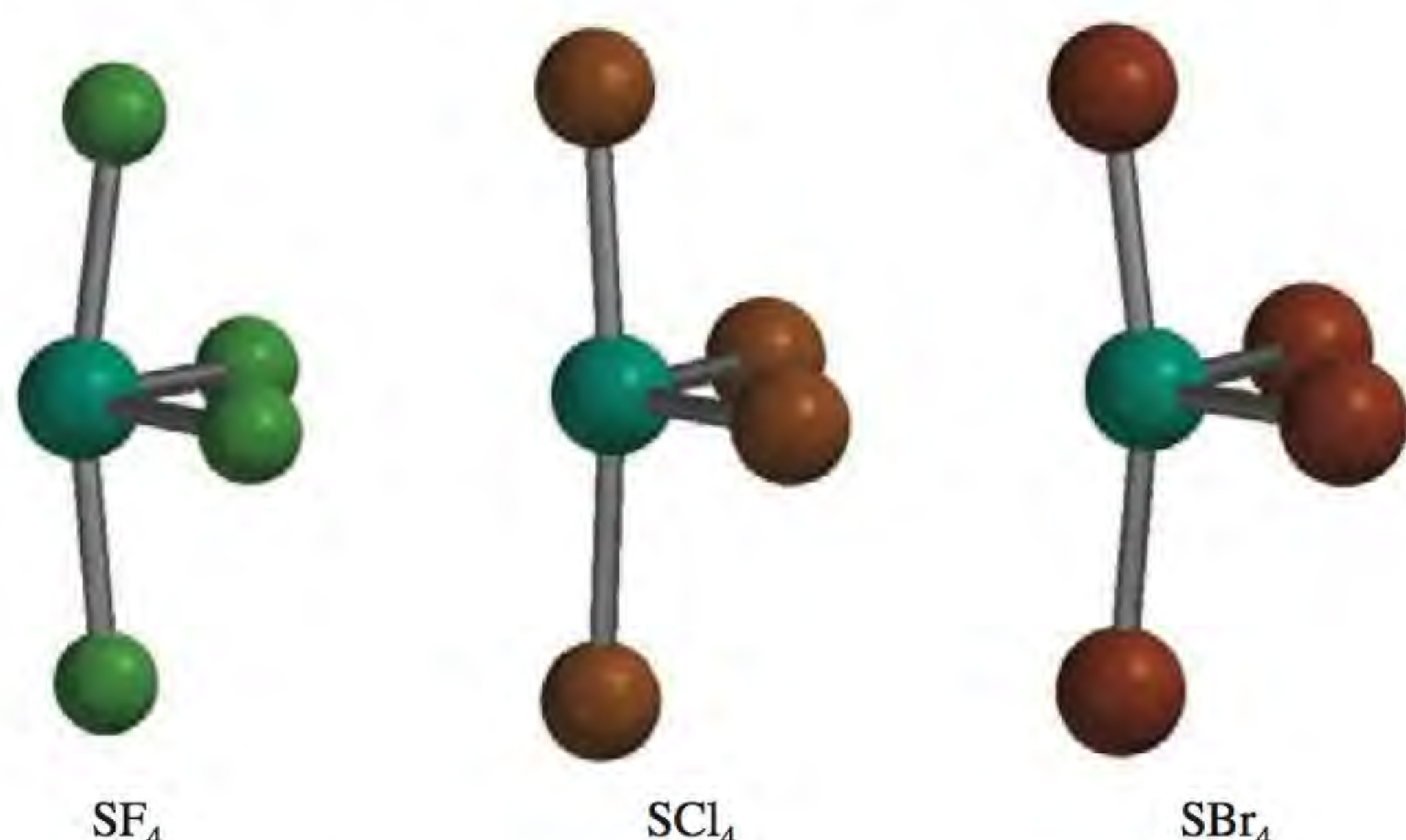
**10.122** O subóxido de carbono ($C_3O_2$) é um gás incolor de cheiro pungente. Ele possui momento de dipolo?

**10.123** Quais dos seguintes íons possuem momento de dipolo? (a) $CFl_2^+$, (b) $ClF_2^-$, (c) $IF_4^+$, (d) $IF_4^-$.

**10.124** Dado que a ordem dos orbitais moleculares do NO é semelhante à do $O_2$, coloque as seguintes espécies em ordem crescente de ligação: $NO^{2-}$, $NO^-$, NO, $NO^+$, $NO^{2+}$.

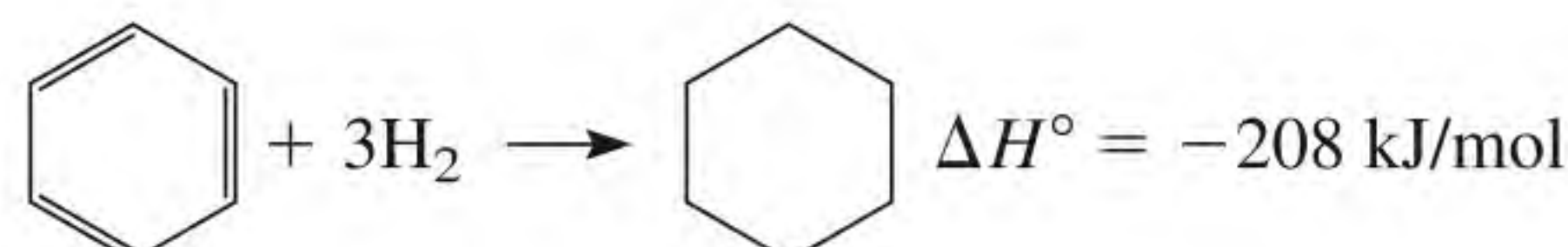
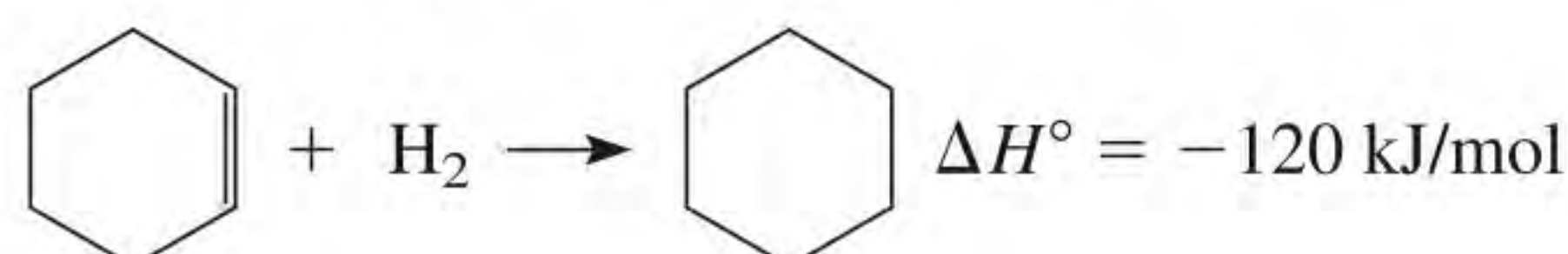
## Interpretação, modelagem e estimativa

**10.125** Apresentamos a seguir modelos moleculares de $SF_4$, $SCl_4$ e $SBr_4$. Comente as tendências no ângulo de ligação entre as ligações axiais S—F nestas moléculas.

$SF_4$ $SCl_4$ $SBr_4$

**10.126** Com base no que foi apresentado neste capítulo e no Capítulo 9, indique a molécula diatômica com a ligação química conhecida mais forte e a molécula diatômica com a ligação química conhecida mais fraca.

**10.127** A estabilidade do benzeno se deve ao fato de conseguirmos desenhar estruturas de ressonância razoáveis para a molécula, o que equivale a dizer que existe deslocalização de elétrons. A *energia de ressonância* é uma medida da maior estabilidade do benzeno comparada com a molécula hipotética, que pode ser representada por uma única estrutura de ressonância. Mostramos na página 466 as entalpias de hidrogenação (a adição de hidrogênio) do ciclohexeno ($C_6H_{10}$) para o ciclo-hexano ($C_6H_{12}$) e do benzeno para o ciclo-hexano.

$$+ H_2 \longrightarrow \quad \Delta H° = -120 \text{ kJ/mol}$$

$$+ 3H_2 \longrightarrow \quad \Delta H° = -208 \text{ kJ/mol}$$

(Nestas estruturas simplificadas, cada ponto onde as linhas se encontram representa um átomo de C. Existe um átomo de H ligado a um átomo de C com hibridiza-

ção $sp^2$ e há dois átomos de H ligados a um átomo de C com hibridização $sp^3$.) Estime a energia de ressonância do benzeno a partir destes dados.

**10.128** Quantos átomos de carbono há em um centímetro quadrado de grafeno (consulte o texto *Química em ação* na página 457 para ver a descrição do grafeno)? Qual seria a massa de uma seção de grafeno com 1 $cm^2$?

## Respostas dos exercícios

**10.1** (a) Tetraédrica, (b) linear, (c) trigonal plana. **10.2** Não. **10.3** (a) $sp^3$, (b) $sp^2$. **10.4** $sp^3d^2$. **10.5** O átomo de C tem hibridização *sp*. Ele forma uma ligação sigma com o átomo de H e outra ligação sigma com o átomo de N. Os dois orbitais *p* não hibridizados do átomo de C são usados para formar duas ligações pi com o átomo de N. O par isolado no átomo de N é colocado no orbital *sp*. **10.6** $F_2^-$.

# Forças intermoleculares, líquidos e sólidos

# 11



Uma pessoa atirando água fervendo para o ar a −51°C.

## Neste capítulo

- Começamos com a aplicação da teoria cinética molecular aos líquidos e aos sólidos e com a comparação das suas propriedades com as dos gases. (**11.1**)
- Em seguida examinamos os diferentes tipos de forças intermoleculares entre moléculas e entre íons e moléculas. Vamos também estudar um tipo especial de interação intermolecular designada ligação de hidrogênio, que envolve o hidrogênio e os elementos eletronegativos nitrogênio, oxigênio e flúor. (**11.2**)
- Vamos ver que duas propriedades importantes dos líquidos – tensão superficial e viscosidade – podem ser entendidas em termos de forças intermoleculares. (**11.3**)
- Depois passamos para o mundo dos sólidos e vamos aprender sobre a natureza dos cristais e as formas de empacotamento de esferas para formar células unitárias diferentes. (**11.4**)
- Veremos que a melhor maneira de determinar as dimensões de uma estrutura cristalina é por meio da difração de raios X, baseada na dispersão de raios X pelos átomos ou pelas moléculas de um cristal. (**11.5**)
- Os principais tipos de cristais são iônicos, covalentes, moleculares e metálicos. As forças intermoleculares ajudam a entender as suas estruturas e propriedades físicas, como densidade, ponto de fusão e condutividade elétrica. (**11.6**)
- Vamos aprender que os sólidos também podem existir na forma amorfa, onde está ausente o arranjo tridimensional ordenado. Um exemplo bem conhecido de um sólido amorfo é o vidro. (**11.7**)
- Depois vamos estudar as mudanças de fase – as transições entre os estados gasoso, líquido e sólido. Veremos que o equilíbrio dinâmico entre líquido e vapor dá origem à pressão de vapor de equilíbrio. A energia necessária para a vaporização depende da intensidade das forças intermoleculares. Também aprenderemos que cada substância tem uma temperatura crítica acima da qual a sua forma de vapor não pode ser liquefeita. A seguir vamos examinar as transições líquido-sólido e sólido-vapor. (**11.8**)
- Os vários tipos de transições de fase são resumidos em um diagrama de fase que ajuda a compreender as condições sob as quais uma fase é estável e as alterações de pressão e ou da temperatura necessárias para provocar a transição de fase. (**11.9**)

Apesar de vivermos imersos em uma mistura de gases que constitui a atmosfera da Terra, o comportamento dos líquidos e dos sólidos é mais familiar por estes serem mais visíveis. Todos os dias usamos água e outros líquidos para beber, tomar banho, lavar e cozinhar e manuseamos e usamos sólidos, além de nos sentarmos neles.

O movimento molecular é mais restrito nos líquidos do que nos gases; e nos sólidos, os átomos e as moléculas encontram-se muito mais próximos uns dos outros. De fato, em um sólido eles estão fixos em posições bem definidas e só podem ter movimentos livres de pequena amplitude um relativamente a outro. Neste capítulo, vamos analisar a estrutura dos líquidos e dos sólidos e discutir algumas propriedades fundamentais destes dois estados da matéria. Também estudamos a natureza das transições entre gases, líquidos e sólidos.

## 11.1 Teoria cinética molecular de líquidos e sólidos

Vimos no Capítulo 5 como a teoria cinética molecular explica o comportamento dos gases em termos do movimento constante e aleatório das moléculas gasosas. Nos gases, as distâncias entre as moléculas são tão grandes (comparadas com os seus diâmetros) que às temperaturas e pressões usuais (digamos, 25°C e 1 atm), não há interações apreciáveis entre as moléculas. Como há uma grande porcentagem de espaço vazio em um gás – ou seja, espaço que não é ocupado por moléculas – os gases são facilmente compressíveis. A ausência de forças intensas entre as moléculas permite que o gás se expanda de modo a ocupar todo o volume do recipiente onde está contido. Além disso, a existência de um grande espaço vazio explica também por que os gases têm densidades muito baixas nas condições normais.

Os líquidos e os sólidos são casos diferentes. A principal diferença entre os estados condensados (líquido e sólido) e o estado gasoso está na distância entre as moléculas. Em um líquido, as moléculas estão tão próximas umas das outras que há pouco espaço vazio. Por isso, os líquidos são mais difíceis de comprimir do que os gases e muito mais densos em condições normais. As moléculas em um líquido interagem por meio de um ou mais tipos de forças atrativas que serão discutidos na Seção 11.2. Um líquido tem também um volume definido, dado que as moléculas não são capazes de vencer completamente as forças atrativas que as unem. As moléculas podem, no entanto, mover-se livremente umas em relação às outras e, por isso, o líquido pode fluir, ser vazado e assumir a forma do recipiente que o contém.

Em um sólido, as moléculas estão mantidas em posições rígidas e praticamente não têm liberdade de movimento. Muitos sólidos são caracterizados por ordem de longo alcance; ou seja, as moléculas estão dispostas em configurações regulares nas três dimensões do espaço. A porcentagem de espaço vazio em um sólido é ainda menor do que em um líquido. Logo, os sólidos são quase incompressíveis, possuindo forma e volume definidos. Com exceção de alguns casos (a água é o mais importante), a densidade de uma substância no estado sólido é mais elevada do que no estado líquido. É comum a coexistência de dois estados físicos para uma mesma substância. Um cubo de gelo (sólido) flutuando em um copo com água (líquido) é um exemplo familiar. Os químicos se referem aos diferentes estados de uma substância que estão presentes em um sistema como fases. Uma ***fase*** é definida como *uma parte homogênea de um sistema em contato com outras partes do mesmo sistema mas separada delas por uma fronteira bem definida*. Assim, o copo com gelo e água contém as duas fases da água, a fase sólida e a fase líquida. Neste capítulo vamos utilizar o termo "fase" quando nos referirmos a mudanças de estado de uma só substância, bem como a sistemas contendo uma substância com mais de uma fase. A Tabela 11.1 resume algumas das propriedades características dos três estados da matéria.

**Tabela 11.1** Propriedades características dos gases, líquidos e sólidos

| Estado da matéria | Volume/forma | Densidade | Compressibilidade | Movimento das moléculas |
|---|---|---|---|---|
| Gasoso | Toma a forma e o volume do recipiente onde está contido | Baixa | Muito compressível | Movimento livre |
| Líquido | Tem um volume definido, mas toma a forma do recipiente onde está contido | Alta | Pouco compressível | Deslizam umas sobre as outras |
| Sólido | Tem forma e volume definidos | Alta | Praticamente incompressível | Vibram em torno de posições fixas |

## 11.2 Forças intermoleculares

*As forças atrativas entre as moléculas* são chamadas de ***forças intermoleculares***. Estas forças são responsáveis pelo comportamento não ideal dos gases, descrito no Capítulo 5, bem como asseguram a existência dos estados condensados da matéria – líquido e sólido. À medida que a temperatura de um gás se reduz, a energia cinética média das moléculas diminui. A uma temperatura suficientemente baixa, as moléculas deixam de ter energia suficiente para vencer a atração das moléculas vizinhas. Assim, as moléculas agregam-se para formar pequenas gotas de líquido. Este fenômeno da passagem do estado gasoso para o estado líquido é conhecido como *condensação*.

Ao contrário das forças intermoleculares, as ***forças intramoleculares*** *mantêm os átomos de uma molécula unidos.* (A ligação química, discutida nos Capítulos 9 e 10, envolve forças intramoleculares.) As forças intramoleculares estabilizam as moléculas individuais, enquanto as forças intermoleculares são as principais responsáveis pelas propriedades físicas da matéria (por exemplo, os pontos de fusão e de ebulição).

As forças intermoleculares são, em geral, muito mais fracas do que as forças intramoleculares. Portanto, a evaporação de um líquido requer muito menos energia do que a necessária para quebrar as ligações dentro das moléculas do líquido. Por exemplo, são necessários 41 kJ de energia para vaporizar 1 mol de água à sua temperatura de ebulição; mas, para quebrar as duas ligações O—H de 1 mol de moléculas de água, são necessários 930 kJ de energia. Os pontos de ebulição das substâncias refletem normalmente a intensidade das forças intermoleculares existentes entre as moléculas. No ponto de ebulição, deve-se fornecer energia suficiente para vencer a atração entre as moléculas de modo que elas possam passar para a fase de vapor. Se for necessária mais energia para separar as moléculas da substância A do que as da substância B em virtude de as moléculas A estarem atraídas por forças intermoleculares intensas, então o ponto de ebulição de A é superior ao de B. O mesmo princípio também se aplica ao ponto de fusão das substâncias. Em geral, os pontos de fusão aumentam com a intensidade das forças intermoleculares.

Para discutir as propriedades da matéria condensada, temos de compreender primeiro as forças intermoleculares. Forças *dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido* e forças *de dispersão* constituem aquilo que os químicos chamam de ***forças de van der Waals***, em homenagem ao físico holandês Johannes van der Waals (ver Seção 5.8). Os íons e os dipolos atraem-se mutuamente por meio de forças eletrostáticas chamadas *forças íon-dipolo* que não são forças de van der Waals. A *ligação de hidrogênio* é um tipo de interação dipolo-dipolo particularmente forte. Uma vez que apenas alguns elementos podem participar da formação deste tipo de ligação, esta será tratada como uma categoria à parte. Como veremos a seguir, a atração global entre as moléculas pode ter contribuições de vários tipos, dependendo do estado físico da substância, da natureza das ligações químicas e dos elementos presentes.

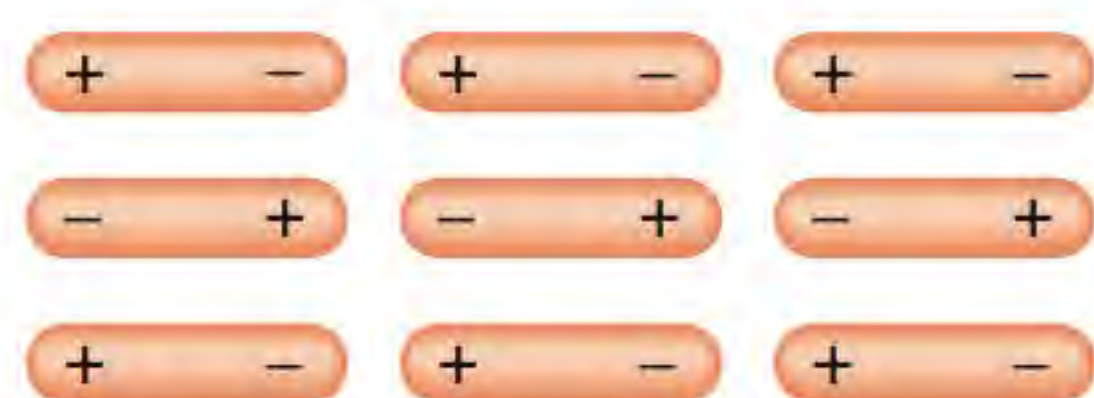



Figura 11.1 As moléculas que possuem momento de dipolo permanente têm tendência em se alinhar no estado sólido com polaridade oposta, de modo que as interações atrativas sejam máximas.

## Forças dipolo-dipolo

As ***forças dipolo-dipolo*** são *forças atrativas entre moléculas polares*, isto é, entre moléculas que possuem momento de dipolo (ver Seção 10.2). Sua origem é eletrostática e elas podem ser entendidas em termos da lei de Coulomb. Quanto maior for o momento de dipolo, maior será a força. A Figura 11.1 mostra a orientação das moléculas polares em um sólido. Nos líquidos, as moléculas polares não ocupam posições tão rígidas como nos sólidos, mas tendem a alinhar-se de modo que, em média, a interação atrativa é máxima.

Figura 11.2 Dois tipos de interações íon-dipolo.

## Forças íon-dipolo

A lei de Coulomb também explica as ***forças íon-dipolo***, que *ocorrem entre um íon (um cátion ou um ânion) e uma molécula polar* (Figura 11.2). A intensidade desta interação depende da carga e do tamanho do íon e também do momento de dipolo e do tamanho da molécula. As cargas dos cátions estão mais concentradas porque estes são geralmente menores do que os ânions. Consequentemente, no caso de as cargas serem iguais em valor absoluto, um cátion interage com um dipolo de forma mais intensa do que um ânion.

A hidratação discutida na Seção 4.1 é um exemplo de uma interação íon-dipolo. O calor de hidratação (ver p. 262) é o resultado de uma interação favorável entre os cátions e ânions de um composto iônico e as moléculas de água. A Figura 11.3 mostra uma interação íon-dipolo dos íons $Na^+$ e $Mg^{2+}$ com uma molécula de água, que tem um momento de dipolo elevado (1,87 D). Como o íon $Mg^{2+}$ possui uma carga maior e um menor raio iônico (78 pm) do que o íon $Na^+$ (98 pm), ele vai interagir mais fortemente com as moléculas de água. (Na realidade, em solução, cada íon está rodeado por um dado número de moléculas de água). Consequentemente, os calores de hidratação dos íons $Na^+$ e $Mg^{2+}$ são −405 kJ/mol e −1926 kJ/mol,[1] respectivamente. Diferenças semelhantes ocorrem quando se trata de ânions de diferentes cargas e tamanhos.

## Forças de dispersão

Que tipo de interação atrativa ocorre entre moléculas apolares? Para responder a esta pergunta, considere o arranjo descrito na Figura 11.4. Se colocarmos um íon ou uma molécula perto de um átomo neutro (ou de uma molécula apolar), a distri-

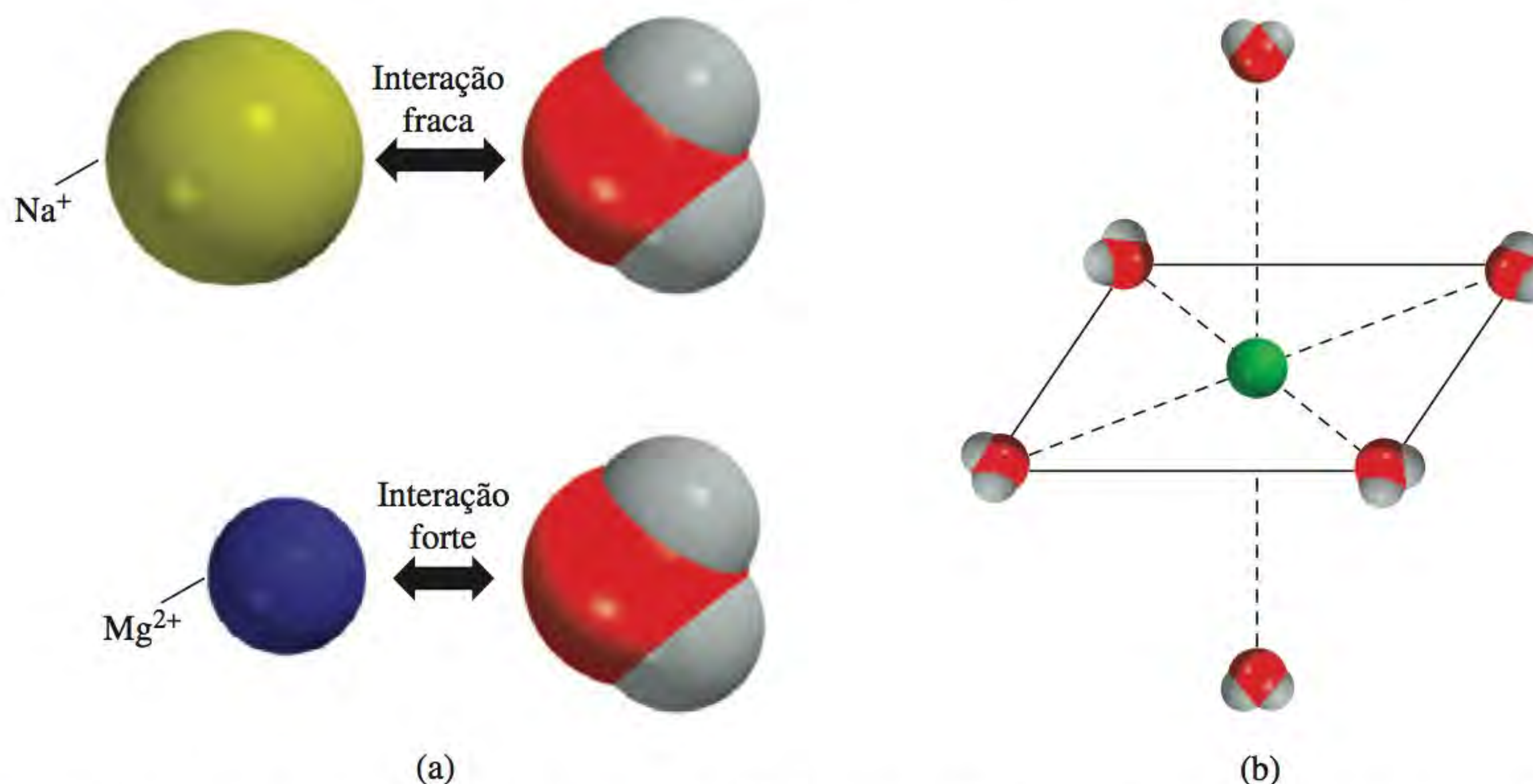



Figura 11.3 (a) Interação de uma molécula de água com um íon $Na^+$ e um íon $Mg^{2+}$. (b) Os íons de metal nas soluções aquosas estão geralmente rodeados por seis moléculas de água em um arranjo octaédrico.

[1] Calores de hidratação de íons individuais não podem ser medidos diretamente, mas podem ser estimados de forma confiável.

buição eletrônica do átomo (ou molécula) é distorcida pela força exercida pelo íon ou pela molécula polar resultando em uma espécie de dipolo. O dipolo no átomo (ou molécula apolar) é denominado ***dipolo induzido*** porque *a separação das cargas positiva e negativa no átomo neutro (ou molécula apolar) resulta da proximidade de um íon ou molécula polar.* A interação atrativa entre um íon e um dipolo induzido é chamada de *interação íon-dipolo induzido*, e a interação atrativa entre uma molécula polar e o dipolo induzido, de *interação dipolo-dipolo induzido*.

A probabilidade de um momento de dipolo ser induzido depende não só da carga do íon e da intensidade do dipolo, mas também da *polarizabilidade* do átomo ou da molécula – ou seja, a facilidade com que a distribuição eletrônica do átomo (ou molécula) pode ser distorcida. Geralmente, quanto maior for o número de elétrons e mais difusa for a nuvem eletrônica do átomo ou da molécula, maior é a sua polarizabilidade. A expressão *nuvem difusa* significa que a nuvem eletrônica está espalhada em um volume apreciável, de modo que os elétrons sejam menos atraídos pelo núcleo.

(a)

Cátion

Dipolo induzido

(b)

Dipolo

Dipolo induzido

(c)

**Figura 11.4** (a) Distribuição esférica de cargas em um átomo de hélio. (b) Distorção causada pela aproximação de um cátion. (c) Distorção causada pela aproximação de um dipolo.

A polarizabilidade possibilita a condensação dos gases constituídos por átomos neutros ou moléculas apolares (por exemplo, He e $N_2$). Em um átomo de hélio, os elétrons movem-se a uma certa distância do núcleo. Em qualquer instante, é provável que o átomo tenha um momento de dipolo criado pelas posições específicas dos elétrons. Este momento de dipolo designa-se *dipolo instantâneo* porque dura apenas uma pequena fração de segundo. No instante seguinte, os elétrons ocupam posições diferentes e o átomo tem um novo dipolo instantâneo e assim sucessivamente. Contudo, fazendo a média no tempo (isto é, o tempo que leva para medir o momento de dipolo), o átomo não tem momento de dipolo porque os dipolos instantâneos se cancelam. Em um conjunto de átomos de He, um dipolo instantâneo em um átomo pode induzir dipolos em todos os átomos vizinhos mais próximos (Figura 11.5). No instante seguinte, um dipolo instantâneo diferente pode criar dipolos temporários nos átomos de He circundantes. A questão importante é que este tipo de interação origina as ***forças de dispersão***, que *são forças atrativas que surgem como resultado de dipolos temporários induzidos nos átomos ou nas moléculas.* A temperaturas muito baixas (e velocidades atômicas reduzidas), as forças de dispersão são suficientemente fortes para manter juntos os átomos de He, provocando a condensação do gás. A atração entre moléculas apolares pode ser explicada do mesmo modo.

Em 1930, Fritz London[2] propôs uma interpretação para os dipolos temporários baseada na mecânica quântica. London demonstrou que a intensidade desta interação atrativa é proporcional à polarizabilidade do átomo ou da molécula. Como era de se esperar, as forças de dispersão podem ser muito fracas. Isto é verdade para o caso do hélio, que tem uma temperatura de ebulição de apenas 4,2 K, ou −269°C. (Note que o hélio tem só dois elétrons no orbital 1*s* que são fortemente atraídos pelo núcleo. Portanto, o átomo de hélio tem uma baixa polarizabilidade.)

**Por uma questão de simplicidade, usa-se o termo "forças intermoleculares" tanto para átomos como para moléculas.**

As forças de dispersão, também conhecidas como forças de London, aumentam geralmente com a massa molar, pois as moléculas com maiores massas

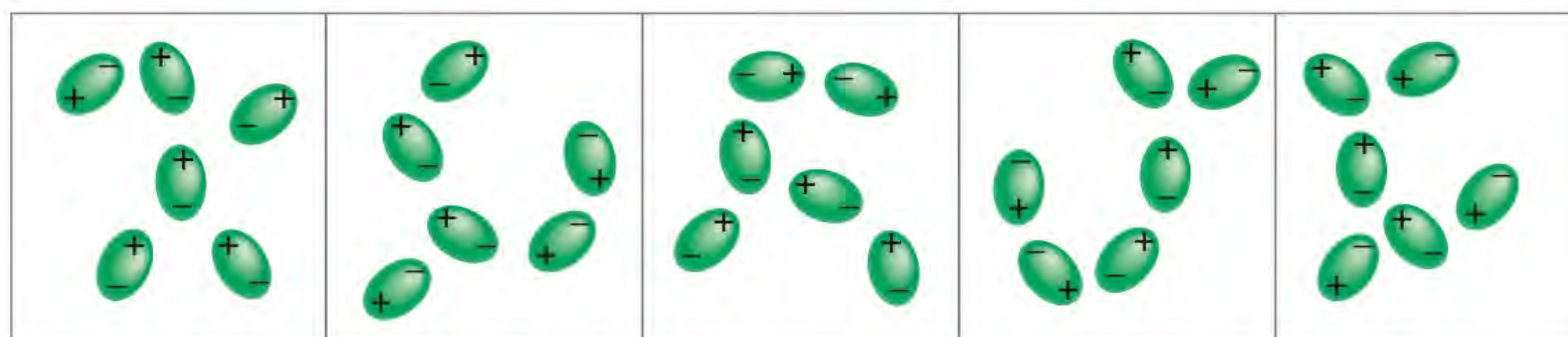



**Figura 11.5** Dipolos induzidos em interação. Estes arranjos espaciais existem apenas momentaneamente; no instante seguinte, se formarão novos arranjos. Este tipo de interação é responsável pela condensação dos gases apolares.

[2] Fritz London (1900-1954). Físico alemão. London foi um físico teórico cujo trabalho mais importante consistiu no estudo da supercondutividade do hélio líquido.

**Tabela 11.2** Pontos de fusão de compostos apolares semelhantes

| Composto | Ponto de fusão (°C) |
|---|---|
| $CH_4$ | −182,5 |
| $CF_4$ | −150,0 |
| $CCl_4$ | −23,0 |
| $CBr_4$ | 90,0 |
| $CI_4$ | 171,0 |

molares têm também mais elétrons, e a intensidade das forças de dispersão aumenta com o número de elétrons. Além disso, massas molares maiores significam átomos maiores cujas distribuições eletrônicas são mais facilmente perturbadas, pois os elétrons mais externos estão menos ligados ao núcleo. Na Tabela 11.2 comparam-se os pontos de fusão de algumas substâncias constituídas por moléculas apolares. Como seria de se esperar, o ponto de fusão aumenta com o número de elétrons na molécula. Uma vez que estas são todas moléculas apolares, as únicas forças intermoleculares atrativas presentes são as forças de dispersão.

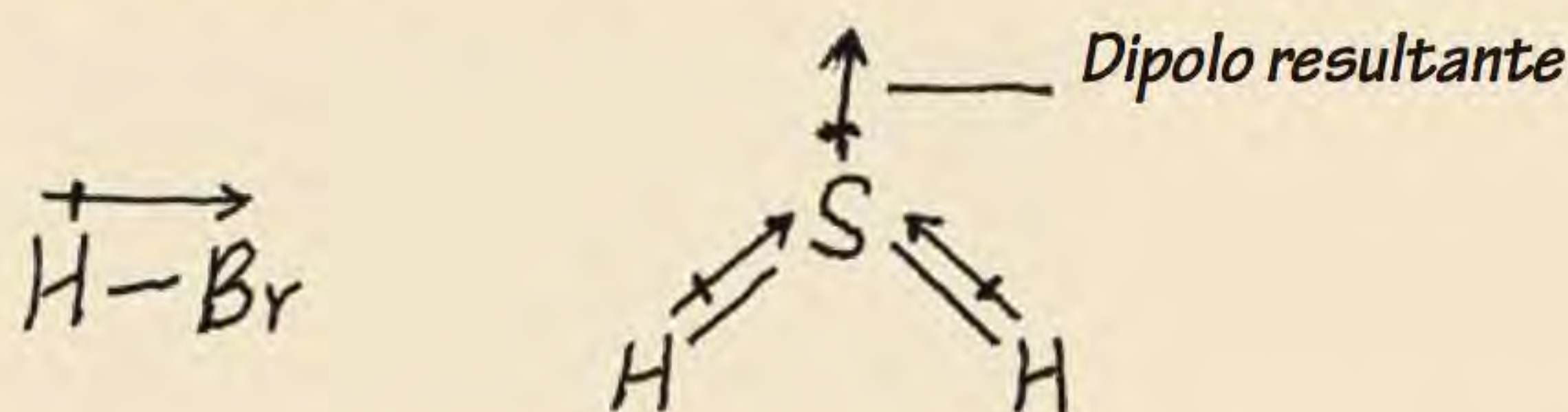
Em muitos casos, as forças de dispersão são comparáveis ou mesmo maiores do que as forças dipolo-dipolo entre moléculas polares. Um caso extremo é exemplificado pela comparação dos pontos de ebulição do $CH_3F$ (−78,4°C) e do $CCl_4$ (76,5°C). Embora o $CH_3F$ tenha um momento de dipolo de 1,8 D, o seu ponto de ebulição é muito mais baixo do que o do $CCl_4$, uma molécula apolar. O $CCl_4$ entra em ebulição a uma temperatura mais elevada apenas porque tem mais elétrons. Assim, as forças de dispersão entre as moléculas de $CCl_4$ são mais fortes do que as forças de dispersão somadas às forças dipolo-dipolo entre as moléculas de $CH_3F$. (Lembre-se de que existem forças de dispersão entre espécies de todos os tipos, quer sejam neutras ou carregadas, quer sejam polares ou apolares.)

O Exemplo 11.1 mostra que se conhecermos as características das espécies presentes, podemos determinar facilmente os tipos de forças intermoleculares existentes entre elas.

## Exemplo 11.1

Que tipo(s) de forças intermoleculares existem entre os seguintes pares: (a) HBr e $H_2S$, (b) $Cl_2$ e $CBr_4$, (c) $I_2$ e $NO_3^-$, (d) $NH_3$ e $C_6H_6$?

***Estratégia*** Classifique as espécies nas três categorias: iônica, polar (possuidora de momento de dipolo) e apolar. Lembre-se de que há forças de dispersão entre *todas* as espécies.

***Resolução*** (a) HBr e $H_2S$ são moléculas polares.

Portanto, as forças intermoleculares presentes entre elas são as forças dipolo-dipolo e as forças de dispersão.

(b) $Cl_2$ e $CBr_4$ são moléculas apolares, de modo que há apenas forças de dispersão entre estas moléculas.

(c) $I_2$ é uma molécula diatômica homonuclear e, portanto, apolar. Logo, as forças presentes entre o $I_2$ e o íon $NO_3^-$ são forças íon-dipolo induzido e forças de dispersão.

(d) $NH_3$ é polar e $C_6H_6$ é apolar. As forças presentes são forças dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão.

*Exercício* Indique que tipo(s) de forças intermoleculares há entre as moléculas (ou unidades básicas) das seguintes espécies: (a) LiF, (b) $CH_4$, (c) $SO_2$.

**Problema semelhante: 11.10.**

## Ligação de hidrogênio

De modo geral, os pontos de ebulição de uma série de compostos semelhantes contendo elementos do mesmo grupo aumentam com o aumento da massa molar. Esta elevação do ponto de ebulição deve-se ao aumento das forças de dispersão nas moléculas que contêm mais elétrons. Conforme a Figura 11.6, os compostos constituídos por hidrogênio e elementos do Grupo 14 seguem esta tendência. O $CH_4$, o composto mais leve, é o que tem menor ponto de ebulição, e o $SnH_4$, o composto mais pesado, é o que possui o ponto de ebulição mais elevado. No entanto, os compostos constituídos por hidrogênio e elementos dos Grupos 15, 16 e 17 não seguem esta tendência. Em cada uma destas séries, o composto mais leve ($NH_3$, $H_2O$ e HF) tem o ponto de ebulição mais elevado, contrariamente ao que seria de se esperar com base no critério da massa molar. Esta observação indica que as atrações intermoleculares no $NH_3$, $H_2O$ e HF são mais fortes quando comparadas com as das outras moléculas dos mesmos grupos. Este tipo mais forte de atração intermolecular, conhecido como ***ligação de hidrogênio***, é um *tipo especial de interação dipolo-dipolo entre o átomo de hidrogênio em uma ligação polar, como N—H, O—H ou F—H, e um átomo eletronegativo de O, N ou F.* Esta interação é representada por

$$A—H \cdots :B \qquad \text{ou} \qquad A—H \cdots :A$$

A e B representam O, N ou F; A—H é uma molécula ou parte de uma molécula, e B é uma parte de outra molécula; a linha tracejada representa a ligação de hidrogênio. Normalmente os três átomos ficam em linha reta, mas há casos em que o ângulo AHB (ou AHA) pode apresentar desvios à linearidade que chegam até 30°. Note que todos os átomos referidos de O, N e F apresentam um par isolado que pode interagir com o átomo de hidrogênio em uma ligação de hidrogênio.



Os três elementos mais eletronegativos que formam ligações de hidrogênio.

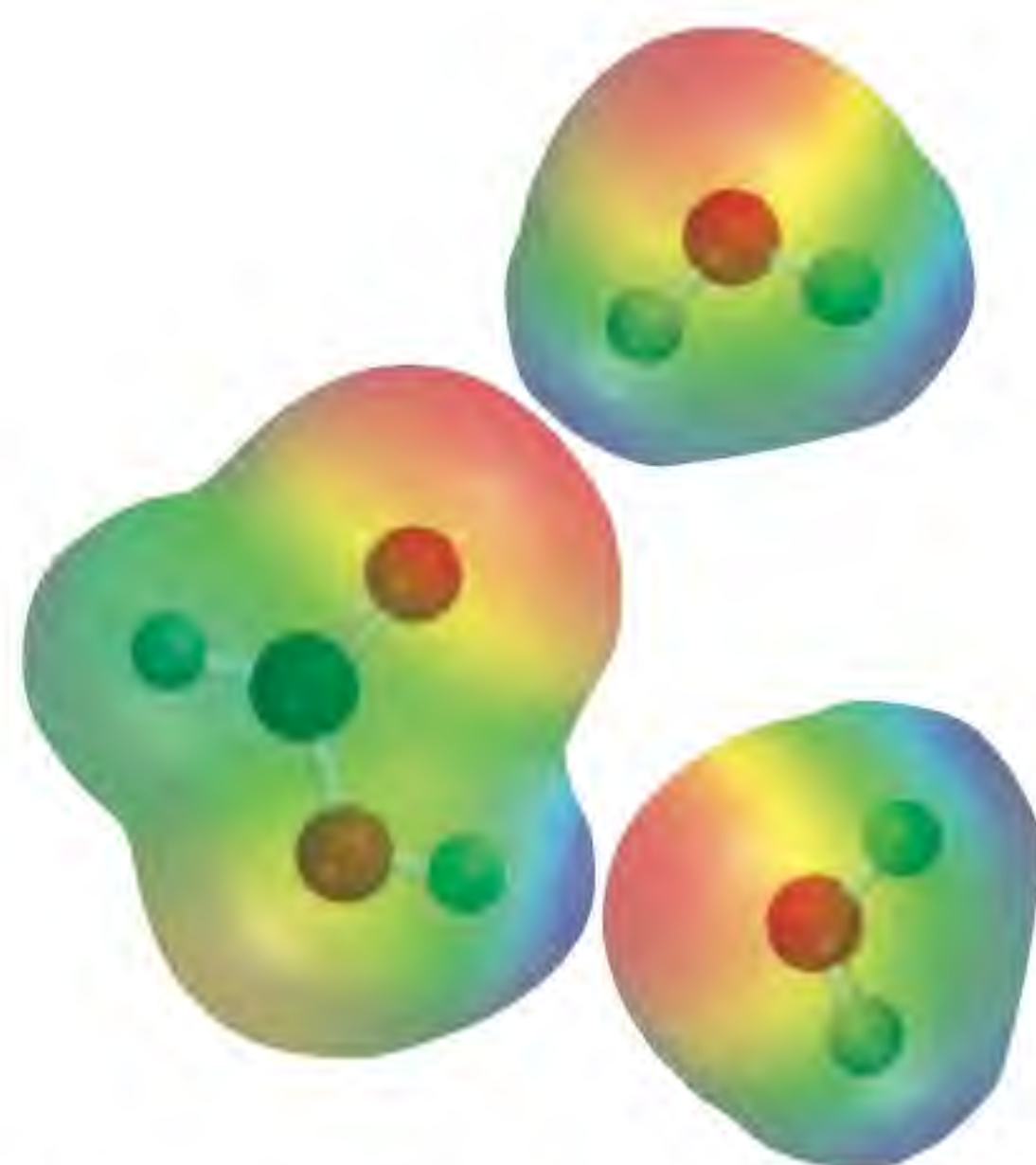


**Figura 11.6** Pontos de ebulição dos compostos formados por hidrogênio e por elementos dos Grupos 14, 15, 16 e 17. Embora normalmente se espere que o ponto de ebulição aumente à medida que se desce no grupo, verifica-se que três compostos ($NH_3$, $H_2O$ e HF) se comportam de modo diferente. Esta anomalia pode ser explicada em termos das ligações de hidrogênio.

**Figura 11.7** Ligações de hidrogênio na água, na amônia e no ácido fluorídrico. As linhas contínuas representam ligações covalentes, e as linhas pontilhadas, ligações de hidrogênio.

A intensidade média de uma ligação de hidrogênio é muito grande (até 40 kJ/mol) para uma interação dipolo-dipolo. Por isso, as ligações de hidrogênio têm grande influência na estrutura e nas propriedades de muitos compostos. A Figura 11.7 mostra alguns exemplos de ligações de hidrogênio.

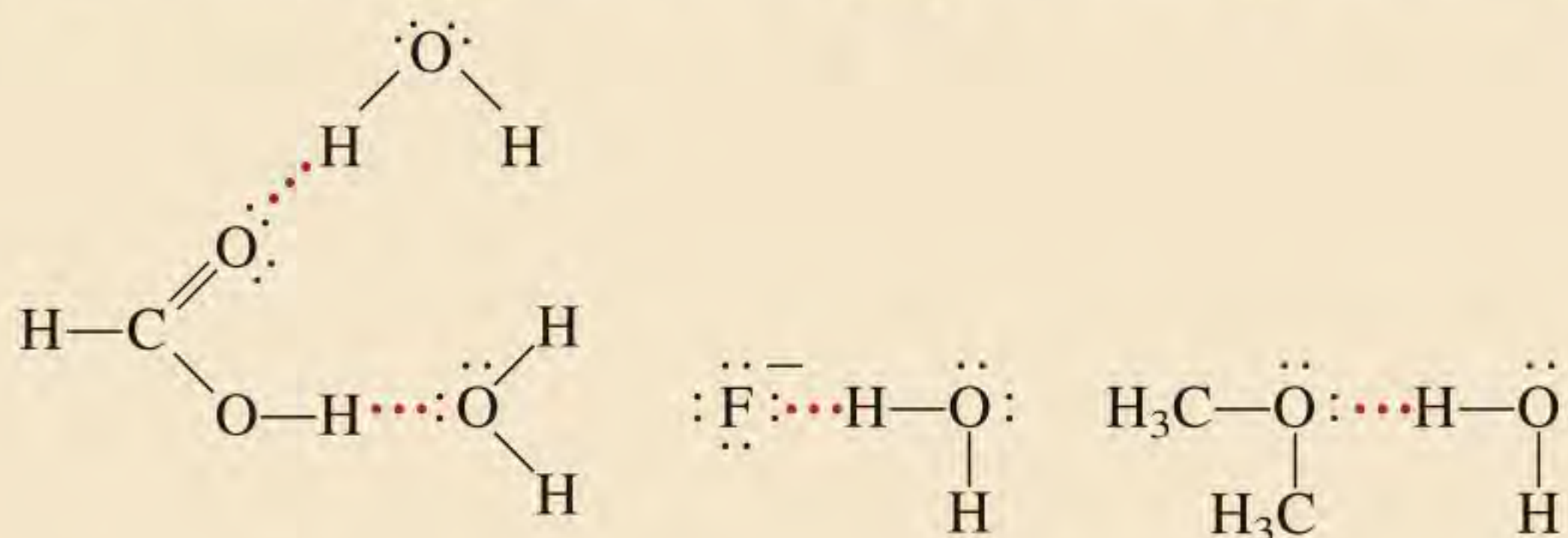
A intensidade de uma ligação de hidrogênio é determinada pela interação de Coulomb entre os pares isolados do átomo eletronegativo e o núcleo do átomo de hidrogênio. Por exemplo, o flúor é mais eletronegativo do que o oxigênio e, portanto, seria de se esperar que a ligação de hidrogênio no HF líquido fosse mais forte do que em $H_2O$. No estado líquido, as moléculas de HF formam cadeias em ziguezague:

O ponto de ebulição do HF é mais baixo do que o da água porque cada molécula de $H_2O$ participa de *quatro* ligações de hidrogênio. Assim, as forças que mantêm as moléculas de $H_2O$ ligadas são mais fortes do que as de HF. Voltaremos a esta importante propriedade da água na Seção 11.3. O Exemplo 11.2 mostra as espécies que podem formar ligações de hidrogênio com a água.

HCOOH forma ligações de hidrogênio com duas moléculas de $H_2O$.

## Exemplo 11.2

Indique quais das seguintes espécies podem formar ligações de hidrogênio com a água: $CH_3OCH_3$, $CH_4$, $F^-$, HCOOH, $Na^+$.

***Estratégia*** As espécies que podem formar ligações de hidrogênio com a água devem conter um dos três elementos eletronegativos (F, O ou N) ou um átomo de hidrogênio ligado a um destes três elementos.

***Resolução*** Não há elementos eletronegativos (F, O ou N) em $CH_4$ e $Na^+$. Portanto, só $CH_3OCH_3$, $F^-$ e HCOOH podem formar ligações de hidrogênio com a água.

***Verificação*** Note que HCOOH (ácido fórmico) pode formar ligações de hidrogênio com a água em dois locais diferentes da molécula.

Problema semelhante: 11.12.

***Exercício*** Quais das seguintes espécies são capazes de formar ligações de hidrogênio entre si? (a) $H_2S$, (b) $C_6H_6$, (c) $CH_3OH$.

### Revisão de conceitos

Qual dos seguintes compostos é mais provável de existir no estado líquido à temperatura ambiente: etano ($C_2H_6$), hidrazina ($N_2H_4$) ou fluorometano ($CH_3F$)?

Os vários tipos de forças intermoleculares discutidos até agora têm natureza atrativa. Note, contudo, que as moléculas também exercem forças repulsivas entre si. Quando duas moléculas se aproximam uma da outra, os respectivos núcleos, bem como os elétrons, repelem-se. A intensidade das forças repulsivas aumenta rapidamente à medida que diminui a distância entre as moléculas em um estado condensado. É por esta razão que os líquidos e os sólidos são tão difíceis de comprimir. Nestes estados, as moléculas já estão muito próximas umas das outras, de modo que oferecem grande resistência à compressão.

**Figura 11.8** Forças intermoleculares agindo em uma molécula situada na camada superficial de um líquido e no interior do líquido.

## 11.3 Propriedades dos líquidos

As forças intermoleculares evidenciam algumas características e propriedades dos líquidos. Nesta seção, vamos analisar dois fenômenos associados aos líquidos em geral: a tensão superficial e a viscosidade. Discutiremos também a estrutura e as propriedades da água.

### Tensão superficial

As moléculas no interior de um líquido são puxadas em todas as direções pelas forças intermoleculares; não há tendência de elas serem puxadas em uma direção preferencial. Contudo, as moléculas situadas na superfície são puxadas para dentro do líquido e para os lados por outras moléculas, mas não para fora (Figura 11.8). Estas atrações intermoleculares tendem a puxar as moléculas para dentro do líquido e levam a superfície a comportar-se como um filme elástico. Uma vez que as atrações entre as moléculas polares da água e as moléculas apolares da cera na superfície de um automóvel encerado são pequenas ou nulas, uma gota de água toma a forma de uma gotícula redonda, já que essa forma esférica minimiza a área superficial de um líquido. A superfície envernizada de uma maçã úmida também produz este efeito (Figura 11.9).

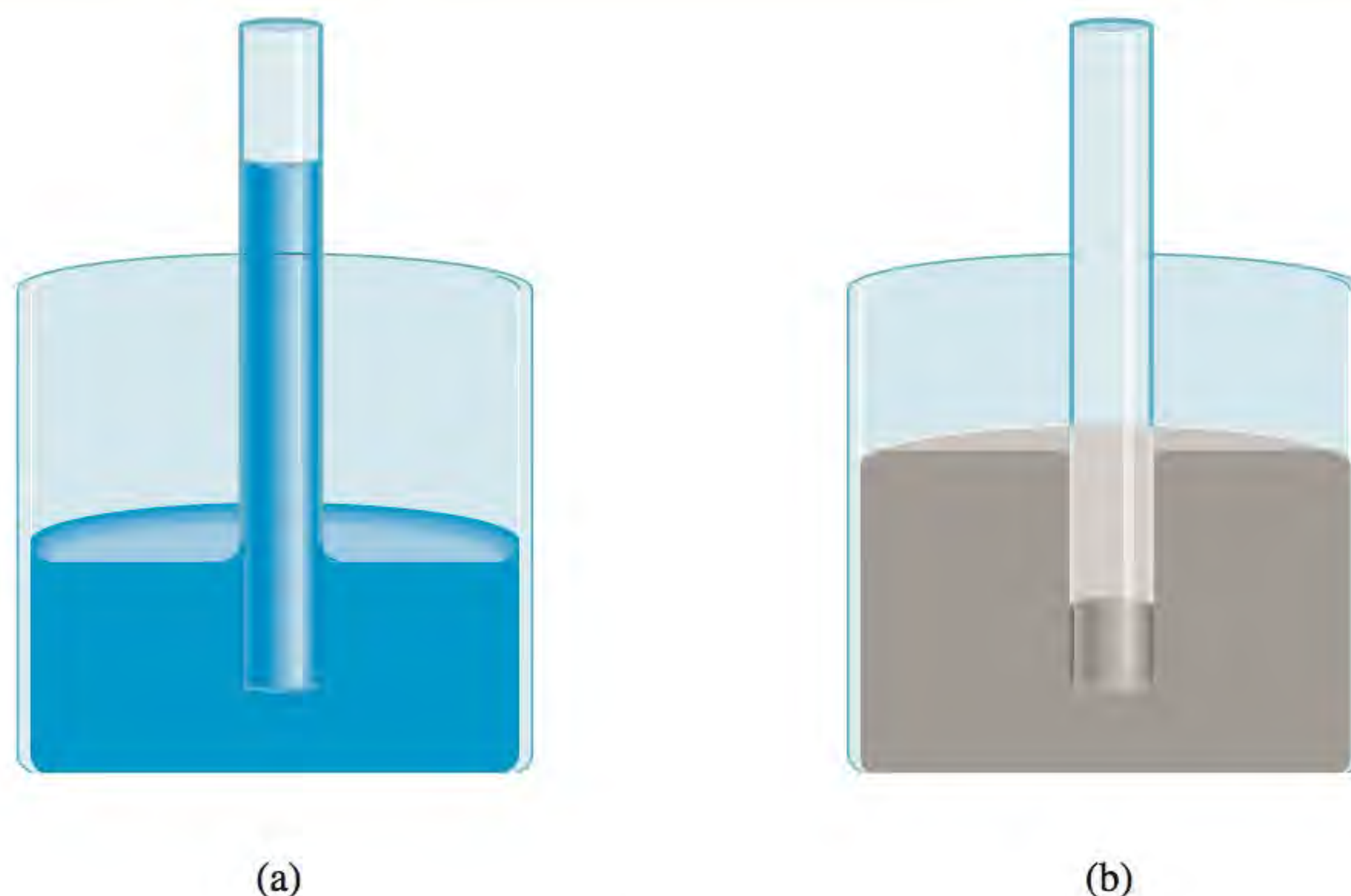
Uma medida da força elástica que existe na superfície de um líquido é a tensão superficial. A ***tensão superficial*** de um líquido *é a quantidade de energia necessária para esticar ou aumentar a área dessa superfície em uma unidade* (por exemplo, em 1 $cm^2$). Os líquidos que têm forças intermoleculares intensas têm também elevadas tensões superficiais. Assim, a água, devido às ligações de hidrogênio, tem uma tensão superficial consideravelmente mais elevada do que a maioria dos líquidos comuns.

A tensão superficial permite que alguns insetos "andem" sobre a água.

Outro exemplo de existência de tensão superficial é a *ação capilar*. A Figura 11.10 (a) mostra a água subindo espontaneamente em um tubo capilar. Um fino filme de água adere à parede do tubo de vidro. A tensão superficial da água provoca a contração do filme que, por sua vez, faz a água subir no tubo. Há dois tipos de forças responsáveis pela ação capilar. Uma é a **coesão**, *a atração intermolecular entre moléculas semelhantes* (neste caso, as moléculas de água). A outra, chamada ***adesão***, é *uma atração entre moléculas diferentes*, como as da água e as das paredes do tubo de vidro. Se a adesão for mais forte do que a coesão, como na Figura 11.10 (a), o líquido contido no tubo é puxado para cima ao longo do tubo. O processo continua até que a força de adesão seja equilibrada pelo peso da água no tubo. Este comportamento está longe de ser universal para todos os líquidos, como se vê na Figura 11.10 (b). No mercúrio, a coesão é maior do que a adesão entre o mercúrio e o vidro, de modo que quando se mergulha um tubo capilar em

**Figura 11.9** Gotas de água em uma maçã com a superfície encerada.

**Figura 11.10** (a) Quando a adesão é maior do que a coesão, o líquido (por exemplo, a água) sobe no tubo capilar. (b) Quando a coesão é maior do que a adesão, como acontece com o mercúrio, surge uma depressão do líquido no tubo capilar. Note que o menisco no tubo com água é côncavo ou arredondado para baixo, enquanto no tubo de mercúrio é convexo ou arredondado para cima.

(a) (b)

mercúrio, o resultado é uma descida no nível do mercúrio – ou seja, a altura do líquido no tubo capilar está abaixo do nível exterior do mercúrio no recipiente.

## Viscosidade

A veracidade da expressão "lento como melaço em junho" deve-se a outra propriedade física dos líquidos chamada viscosidade. A ***viscosidade*** *é uma medida da resistência que um fluido oferece ao escoamento.* Quanto maior for a viscosidade, mais lentamente flui o líquido. A viscosidade de um líquido normalmente diminui à medida que a temperatura aumenta; por isso, o melaço quente flui mais depressa do que o melaço frio.

Os líquidos que têm grandes forças intermoleculares têm também viscosidades mais altas do que os que têm forças intermoleculares mais fracas (Tabela 11.3). A água tem uma viscosidade superior à de muitos outros líquidos por causa da sua capacidade de formar ligações de hidrogênio. É interessante notar que o glicerol é o líquido da Tabela 11.3 com maior valor de viscosidade. A estrutura do glicerol é a seguinte:

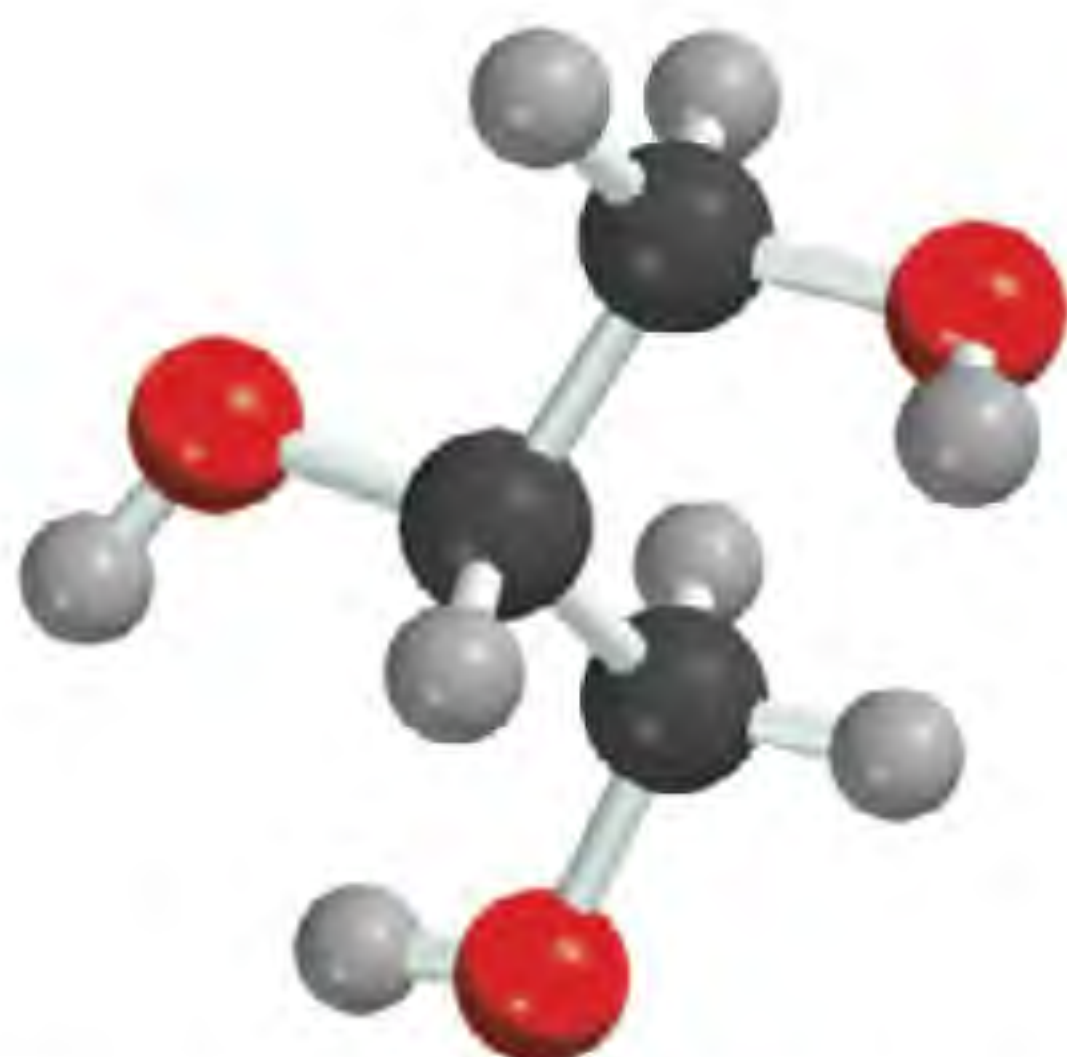
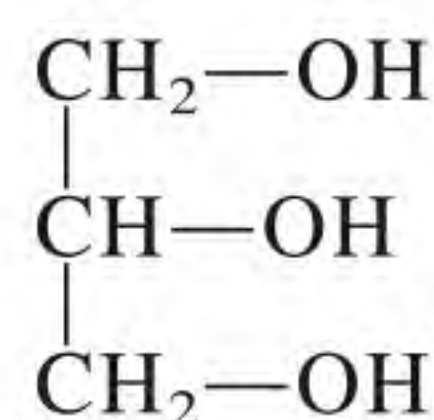
$$\begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{array}$$

O glicerol é um líquido espesso, transparente e sem cheiro, utilizado para fabricar explosivos, tintas e lubrificantes.

Tal como a água, o glicerol pode formar ligações de hidrogênio. Cada molécula de glicerol tem três grupos —OH que podem participar de ligações de hidrogênio com outras moléculas de glicerol.

**Tabela 11.3** Viscosidade de alguns líquidos comuns a 20°C

| Líquido | Viscosidade (N s/m$^2$)* |
|---|---|
| Acetona ($C_3H_6O$) | $3,16 \times 10^{-4}$ |
| Água ($H_2O$) | $1,01 \times 10^{-3}$ |
| Benzeno ($C_6H_6$) | $6,25 \times 10^{-4}$ |
| Etanol ($C_2H_5OH$) | $1,20 \times 10^{-3}$ |
| Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) | $2,33 \times 10^{-4}$ |
| Glicerol ($C_3H_8O_3$) | 1,49 |
| Mercúrio (Hg) | $1,55 \times 10^{-3}$ |
| Sangue | $4 \times 10^{-3}$ |
| Tetracloreto de carbono ($CCl_4$) | $9,69 \times 10^{-4}$ |

* No sistema de unidades SI, as viscosidades são expressas em newton-segundo por metro quadrado.

Além disso, estas moléculas, devido à sua forma, têm grande tendência a se entrelaçarem em vez de escorregarem umas sobre as outras, como acontece com as moléculas de líquidos menos viscosos. Estas interações contribuem para a elevada viscosidade do glicerol.

### Revisão de conceitos

Por que se aconselha os motoristas a usarem óleos mais viscosos nos motores durante o verão e menos viscosos durante o inverno?

## Estrutura e propriedades da água

Se a água não tivesse capacidade de formar ligações de hidrogênio, ela seria um gás à temperatura ambiente.

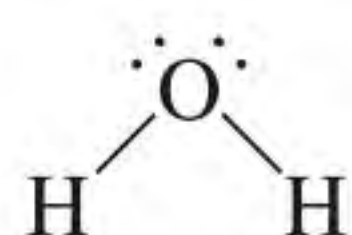
A água é uma substância tão comum na Terra que muitas vezes não percebemos sua natureza única. Todos os processos vitais envolvem água. A água é um excelente solvente para muitos compostos iônicos, assim como para outras substâncias capazes de formar com ela ligações de hidrogênio.

Conforme a Tabela 6.2, a água tem um calor específico elevado. A razão disso é que a elevação da temperatura da água (isto é, o aumento da energia cinética média das moléculas da água) implica primeiramente a quebra das muitas ligações de hidrogênio intermoleculares existentes. Então, a água pode absorver uma quantidade substancial de calor enquanto a sua temperatura sofre apenas um ligeiro aumento. O contrário também é verdadeiro: a água pode liberar muito calor enquanto a sua temperatura diminui ligeiramente. Por esta razão, as enormes quantidades de água presentes nos lagos e nos oceanos podem efetivamente moderar o clima das regiões adjacentes absorvendo calor no verão e liberando calor no inverno, sem haver, no entanto, grandes variações na temperatura da água.

Mapa de potencial eletrostático da água.

A propriedade mais surpreendente da água é o fato de a sua forma sólida ser menos densa do que a líquida: o gelo flutua na superfície da água líquida. A densidade de quase todas as outras substâncias é maior no estado sólido do que no estado líquido (Figura 11.11).

Para compreender por que a água é diferente, temos que observar a estrutura eletrônica da molécula de $H_2O$. Como vimos no Capítulo 9, no átomo de oxigênio há dois pares de elétrons não ligantes, ou dois pares isolados:

$$\ddot{\text{O}} \text{ ligado a H e H}$$

Embora muitos outros compostos possam formar ligações de hidrogênio intermoleculares, a diferença entre $H_2O$ e outras moléculas polares, como $NH_3$ e HF, é que cada átomo de oxigênio pode formar *duas* ligações de hidrogênio, ou seja, um número igual ao número de pares de elétrons isolados. Assim, as moléculas de água ficam ligadas formando uma rede tridimensional extensa na qual cada átomo de oxigênio está ligado a quatro átomos de hidrogênio por duas ligações

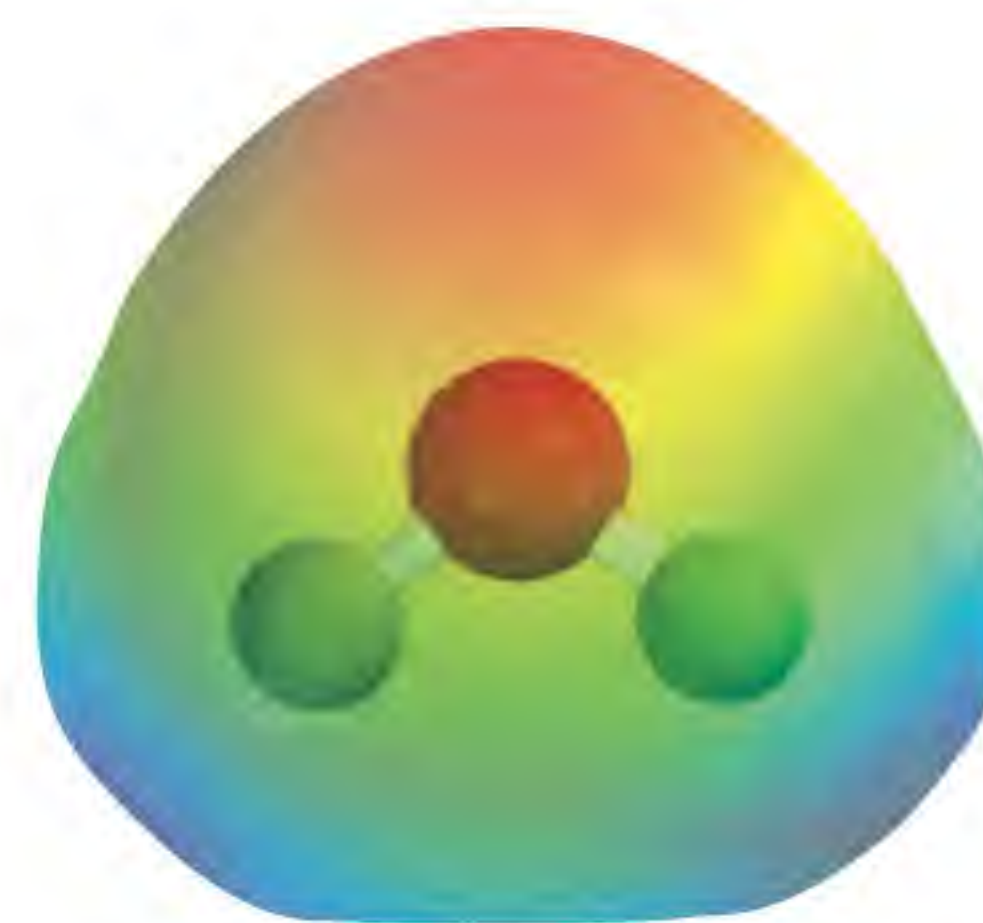



**Figura 11.11** Esquerda: cubos de gelo flutuando na água. Direita: o benzeno sólido afunda-se no benzeno líquido.

**Figura 11.12** Estrutura tridimensional do gelo. Cada átomo de O está ligado a quatro átomos de H. As ligações covalentes estão representadas por traços curtos contínuos e as ligações de hidrogênio, mais fracas, por linhas pontilhadas mais compridas entre O e H. O espaço vazio na estrutura é responsável pela baixa densidade do gelo.

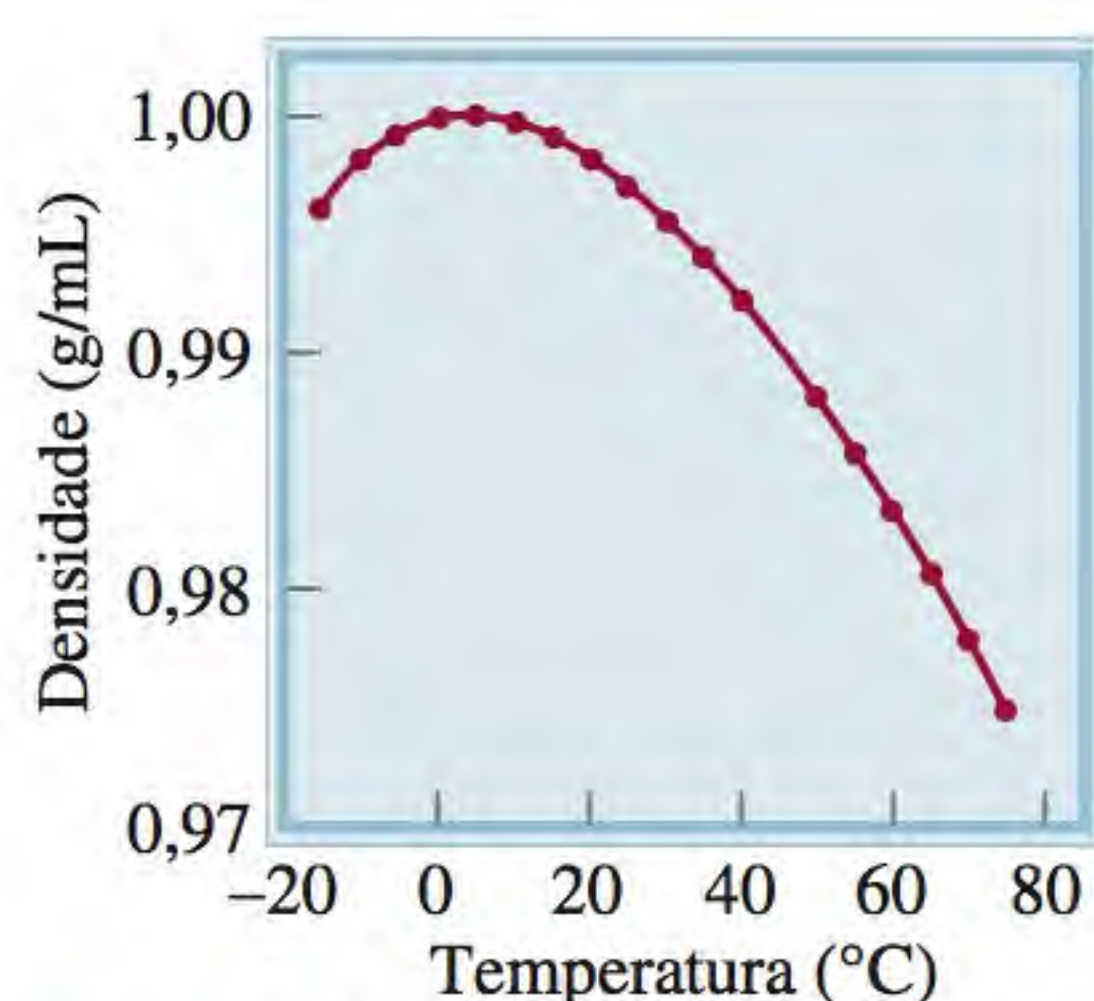
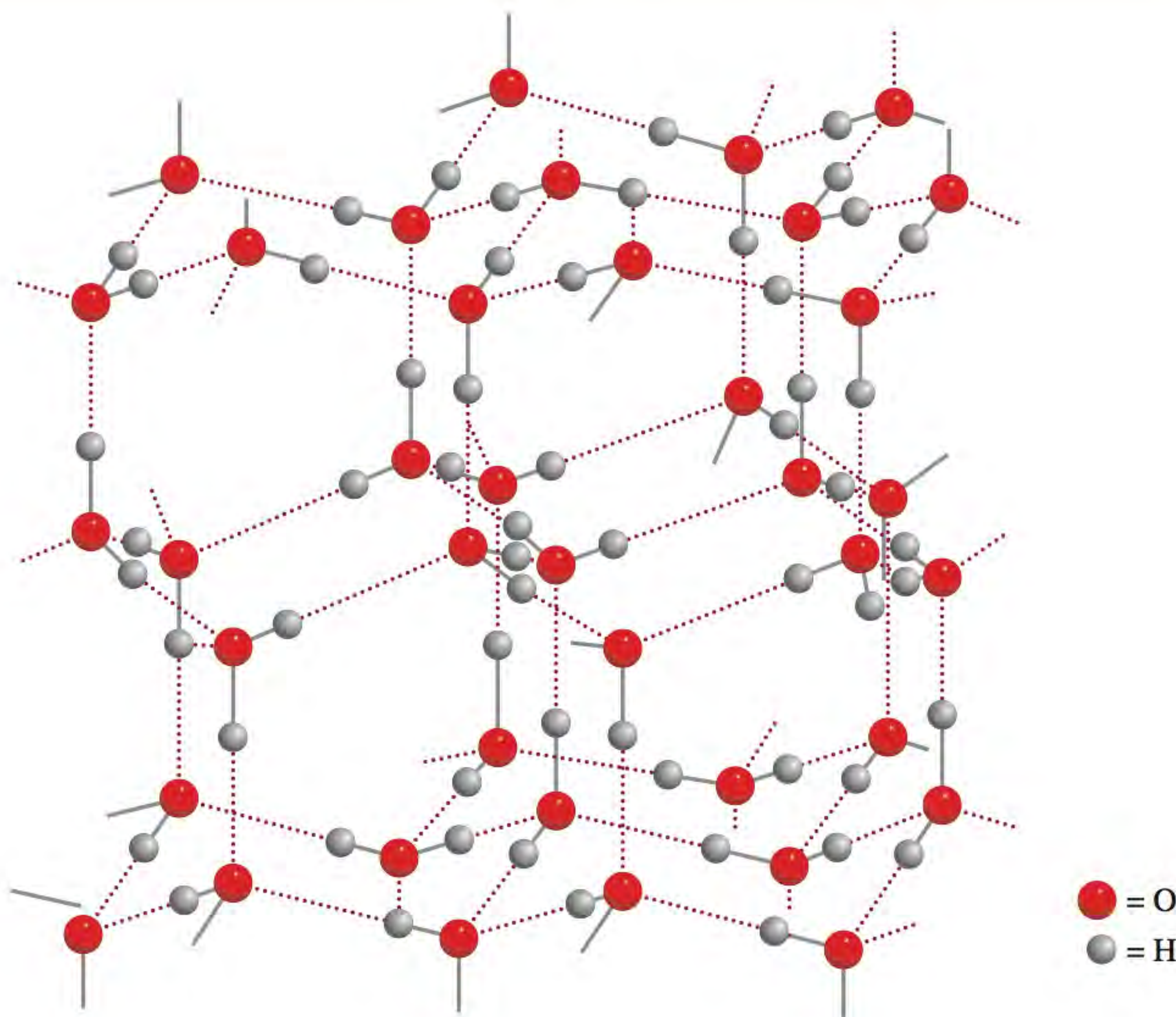



**Figura 11.13** Densidade em função da temperatura para a água líquida. A densidade máxima da água é atingida a 4°C. A densidade do gelo a 0°C é cerca de 0,92 g/cm$^3$.

covalentes e duas ligações de hidrogênio, adotando uma geometria aproximadamente tetraédrica. Esta igualdade entre o número de átomos de hidrogênio e o número de pares isolados não se verifica nem em $NH_3$ ou HF nem em alguma outra molécula capaz de formar ligações de hidrogênio. Como consequência, estas moléculas podem formar anéis ou cadeias, mas não estruturas tridimensionais.

A estrutura tridimensional altamente ordenada do gelo (Figura 11.12) impede as moléculas de se aproximarem demasiado umas das outras. Mas analisemos o que acontece quando o gelo funde. No ponto de fusão, algumas moléculas de água têm energia cinética suficiente para se libertarem das ligações de hidrogênio. Estas moléculas ficam presas nas cavidades da estrutura tridimensional que se quebra, dividindo-se em pequenos agregados. Como resultado deste processo, há mais moléculas por unidade de volume na água líquida do que no gelo. Então, uma vez que a densidade = massa/volume, a densidade da água líquida é maior do que a do gelo. Com mais aquecimento, aumenta o número de moléculas que se libertam das ligações de hidrogênio, de modo que, imediatamente acima do ponto de fusão, a densidade da água aumenta com a elevação da temperatura. Claro que, ao mesmo tempo, a água expande ao ser aquecida e a sua densidade diminui. Estes dois processos – o aprisionamento das moléculas de água em cavidades e a expansão térmica – atuam em sentidos opostos. De 0 a 4°C, o aprisionamento prevalece e a água torna-se progressivamente mais densa. Acima de 4°C, contudo, a expansão térmica predomina e a densidade da água diminui à medida que a temperatura aumenta (Figura 11.13).

## 11.4 Estrutura cristalina

Os sólidos podem ser divididos em duas categorias: cristalinos e amorfos. O gelo é um ***sólido cristalino***, que *possui uma ordem rígida de longo alcance; seus átomos, moléculas ou íons ocupam posições específicas.* O arranjo destas partículas em um sólido cristalino é tal que as forças intermoleculares atrativas da rede atingem o seu valor máximo. As forças responsáveis pela estabilidade de um cristal podem ser forças iônicas, ligações covalentes, forças de van der

QUÍMICA EM AÇÃO

## Por que os lagos congelam de cima para baixo?

O fato de o gelo ser menos denso do que a água tem um significado ecológico profundo. Considere, por exemplo, as variações de temperatura da água doce de um lago em um clima frio. Como na superfície a temperatura da água diminui, a sua densidade aumenta. A água mais fria desce para o fundo, enquanto a água mais quente, que é menos densa, sobe até o topo. Este movimento de convecção natural continua até que a temperatura da água seja homogênea e igual a 4°C. Abaixo desta temperatura, a densidade da água começa a diminuir com a temperatura em declínio (ver Figura 11.13), de modo que a água já não desce. Esfriando mais, a água começa a congelar na superfície. A camada de gelo formada não afunda porque é menos densa do que o líquido; esta camada atua até como um isolante térmico para a água subjacente. Se o gelo fosse mais denso, ele desceria até o fundo do lago e a água congelaria na direção ascendente. A maioria dos organismos vivos dentro da água não conseguiria sobreviver no gelo. Felizmente, os lagos não arrefecem de baixo para cima. Esta propriedade pouco comum da água permite a pesca no gelo.

Pesca no gelo. A camada de gelo que se forma na superfície do lago isola a água subjacente e a mantém a uma temperatura suficientemente elevada para permitir a vida aquática.

Waals, ligações de hidrogênio ou ainda uma combinação destas forças. Os *sólidos amorfos*, como o vidro, carecem de um arranjo bem-definido e de ordem molecular de longo alcance, e serão estudados na Seção 11.7. Nesta seção vamos abordar a estrutura dos sólidos cristalinos.

A ***célula unitária*** *é a unidade estrutural básica que se repete em um sólido cristalino*. A Figura 11.14 mostra uma célula unitária e a sua repetição nas três dimensões do espaço. Cada esfera representa um átomo, íon ou molécula e é chamada de *ponto reticular*. Em muitos cristais, o ponto reticular não contém tais partículas. Em vez disso, pode haver um conjunto de átomos, íons ou moléculas dispostos de modo idêntico em cada ponto reticular. Para simplificar, podemos supor que cada ponto reticular é ocupado por um átomo. Isto é certamente o que se passa com a maioria dos metais. Todos os sólidos cristalinos podem ser descritos em termos de um dos sete tipos de células unitárias representados na Figura 11.15. A geometria da célula unitária cúbica é particularmente simples porque todos os lados e todos os ângulos são iguais. Quaisquer das células unitárias, quando repetidas nas três dimensões do espaço, formam uma estrutura reticular característica de um sólido cristalino.

Animação
A célula unitária cúbica e as suas origens

### Empacotamento de esferas

Podemos compreender as condições geométricas gerais necessárias para a formação de um cristal considerando as diferentes maneiras de empacotar um determinado número de esferas idênticas (bolas de pingue-pongue, por exemplo) a fim de formar uma estrutura tridimensional ordenada. O modo como as esferas estão dispostas em camadas determina que tipo de célula unitária será obtida.

Animação
Empacotamento de esferas

**Figura 11.14** (a) Uma célula unitária e (b) a sua extensão às três dimensões do espaço. As esferas pretas representam átomos ou moléculas.

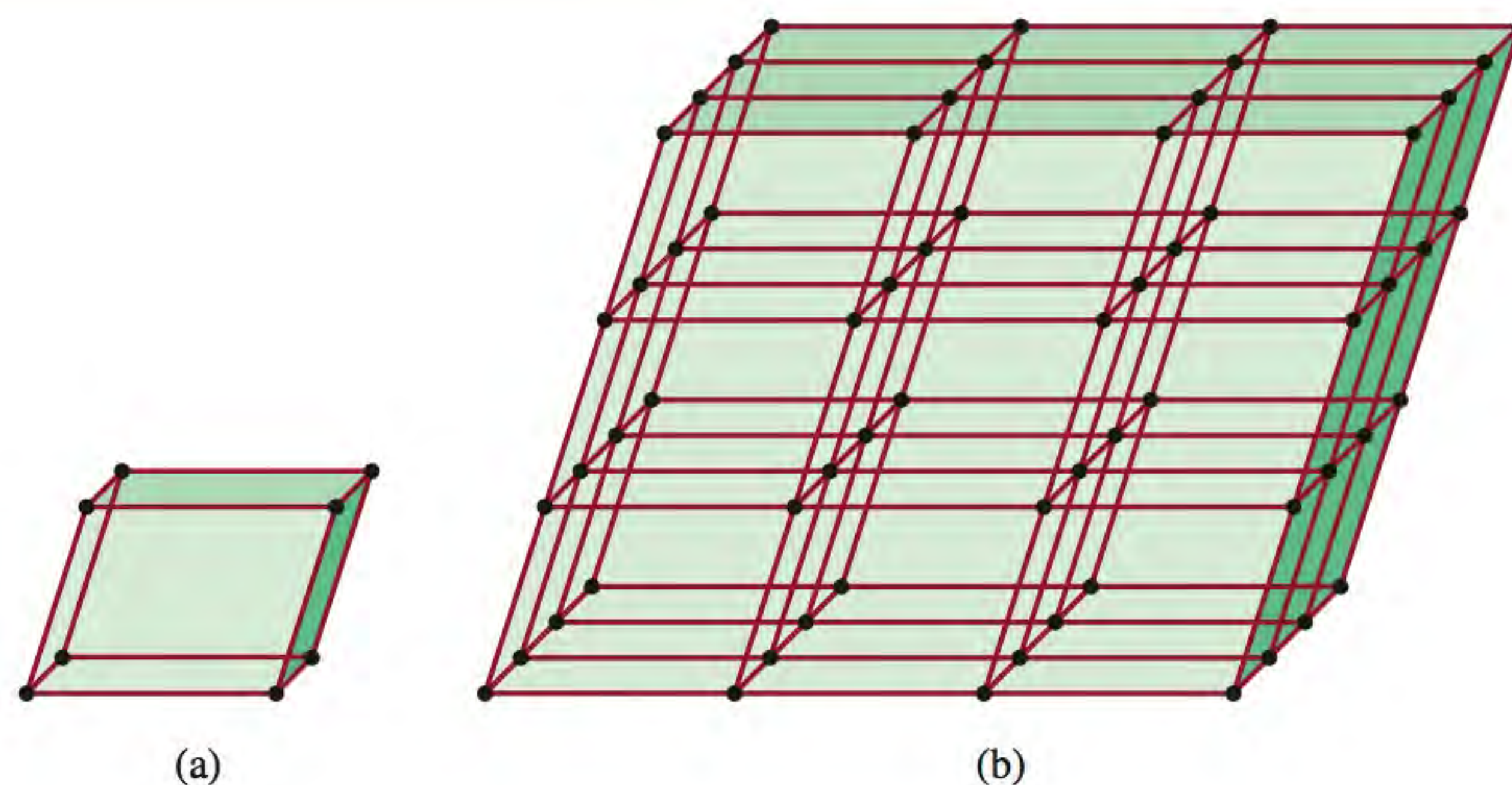



**Figura 11.15** Os sete tipos de células unitárias. O ângulo $\alpha$ é definido pelas arestas *a* e *c*, o ângulo $\beta$ pelas arestas *b* e *c* e o ângulo $\gamma$ pelas arestas *a* e *b*.

Cúbico simples
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Tetragonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Ortorrômbico
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Romboédrico
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

Monoclínico
$a \neq b \neq c$
$\gamma \neq \alpha = \beta = 90°$

Triclínico
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

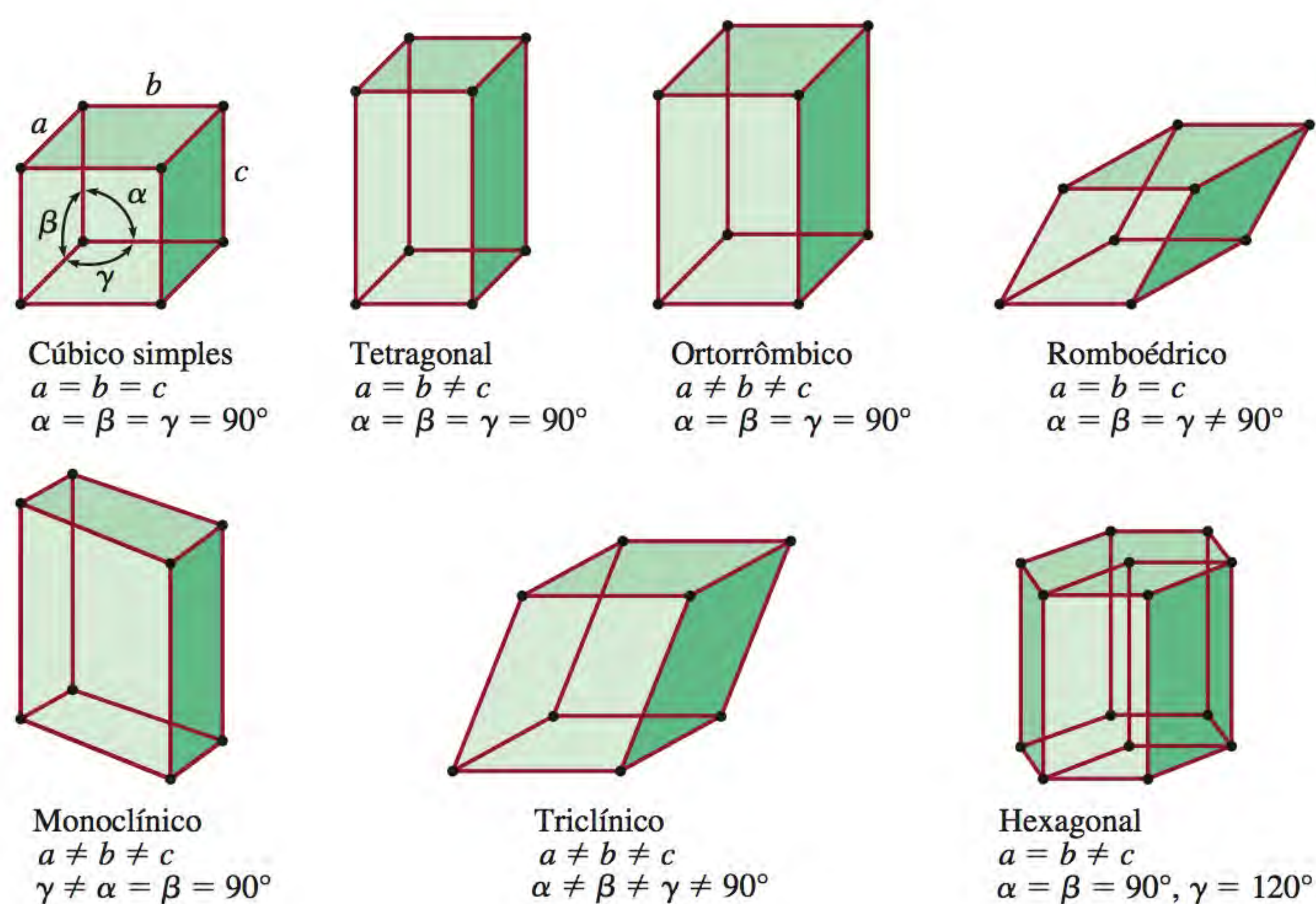
Hexagonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

No caso mais simples, as esferas podem estar empacotadas em uma camada conforme a Figura 11.16 (a). A estrutura tridimensional pode ser gerada ao colocar uma camada por cima e outra por baixo da primeira, de modo que as esferas em uma camada fiquem diretamente sobre as esferas na camada imediatamente inferior. Este procedimento pode ser repetido de modo a dar origem a muitas camadas, como no caso de um cristal. Considerando a esfera marcada com "*x*", vê-se que ela está em contato com quatro esferas na sua própria camada, uma esfera na camada de cima e uma esfera na camada de baixo. Diz-se que cada esfera neste arranjo espacial tem um *número de coordenação* igual a seis porque tem seis vizinhos próximos. O ***número de coordenação*** é definido como

**Figura 11.16** Arranjo de esferas idênticas em uma célula cúbica simples. (a) Camada de esferas vista de cima. (b) Definição de uma célula cúbica simples. (c) Uma vez que cada esfera é partilhada por oito células unitárias e cada cubo tem oito vértices, há o equivalente a uma esfera completa no interior de uma célula unitária cúbica simples.

Cúbica simples

Cúbica de corpo centrado

Cúbica de faces centradas

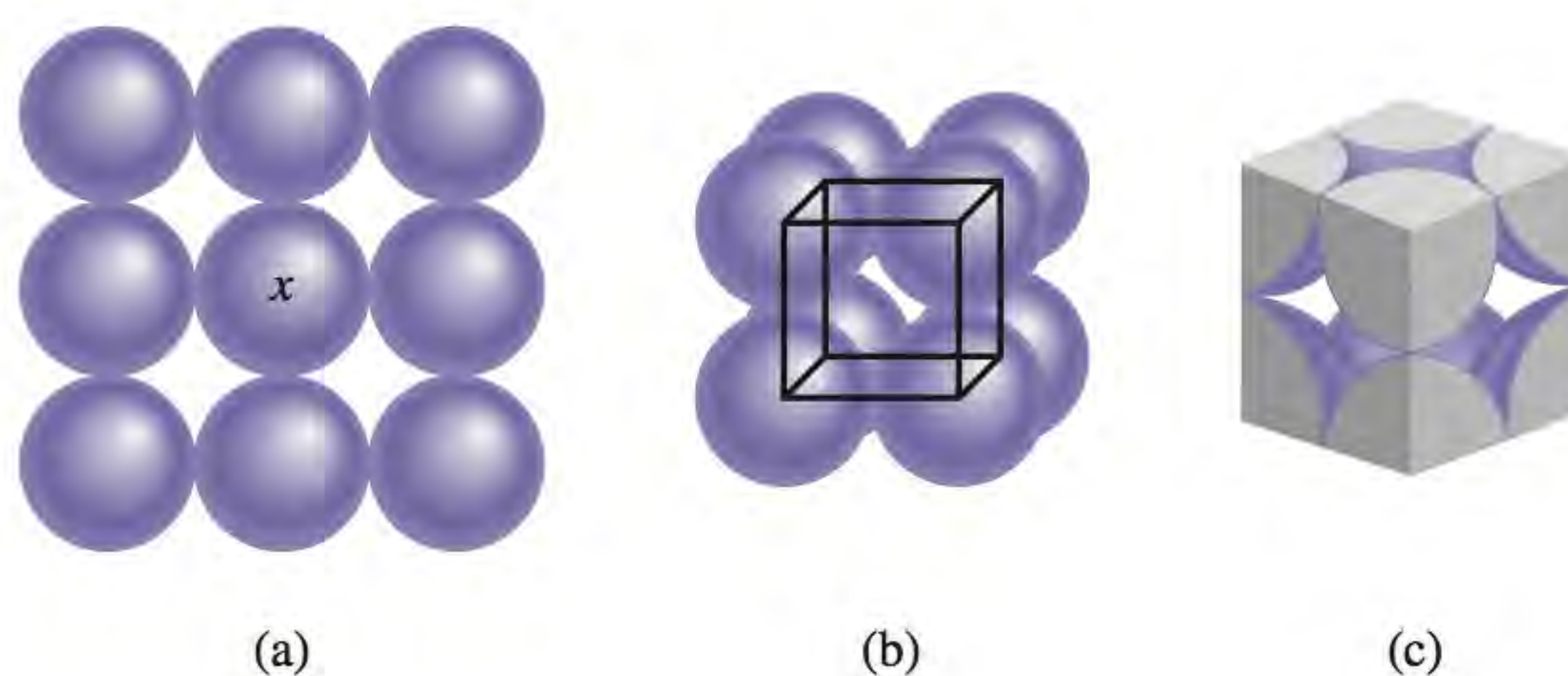
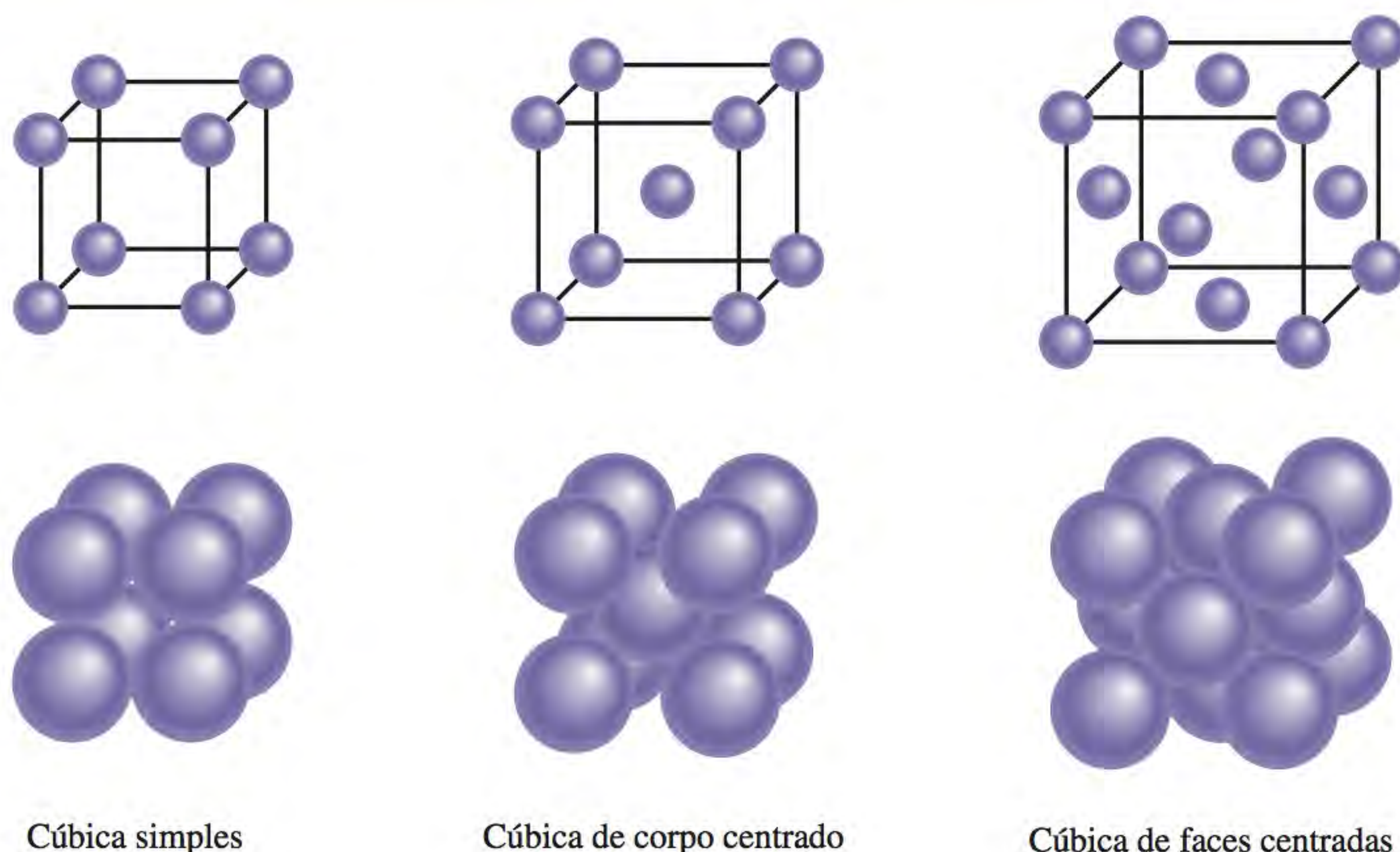



**Figura 11.17** Três tipos de células cúbicas. Na realidade, as esferas que representam átomos, moléculas ou íons estão em contato umas com as outras nestas células cúbicas.

*o número de átomos (ou íons) que rodeiam um átomo (ou íon) em uma rede cristalina.* O seu valor fornece uma medida de quão compactadas estão as esferas entre si no empacotamento – quanto maior for o número de coordenação, mais perto as esferas estão umas das outras. A unidade básica que se repete neste arranjo regular de esferas chama-se *célula cúbica simples* (cs) [Figura 11.16 (b)].

Os outros tipos de células cúbicas são a *célula cúbica de corpo centrado* (ccc) e a *célula cúbica de faces centradas* (cfc) (Figura 11.17). Um arranjo cúbico de corpo centrado difere de um cubo simples pelo fato de a segunda camada de esferas se encaixar nas depressões da primeira camada e a terceira nas depressões da segunda (Figura 11.18). O número de coordenação de cada esfera nesta estrutura é oito (cada esfera está em contato com quatro esferas na camada superior e quatro esferas na camada inferior). Na célula cúbica de faces centradas, há uma esfera no centro de cada uma das faces do cubo, além das oito esferas situadas nos vértices.

Em virtude de cada célula unitária em um sólido cristalino ser adjacente a outras células unitárias, a maior parte dos átomos em uma célula é partilhado pelas células vizinhas. Por exemplo, em todos os tipos de células cúbicas, cada átomo situado em um vértice pertence a oito células unitárias [Figura 11.19 (a)]; um átomo situado em uma aresta é partilhado por quatro células unitárias [Figura 11.19 (b)], e um átomo no centro de uma face é partilhado por duas células unitárias [Figura 11.19 (c)]. Uma vez que cada esfera situada em um vértice é partilhada por oito células unitárias e há oito vértices em um cubo, dentro de uma célula unitária cúbica simples existe o equivalente a apenas uma esfera completa (ver Figura 11.17). Uma célula cúbica de corpo centrado contém o equivalente a duas esferas completas, uma no centro e oito nos vértices partilhados. Uma célula cúbica de faces centradas contém quatro esferas completas – três resultantes dos seis átomos situados no centro das faces e uma resultante das oito esferas partilhadas que ocupam os vértices.

(a) (b) (c)

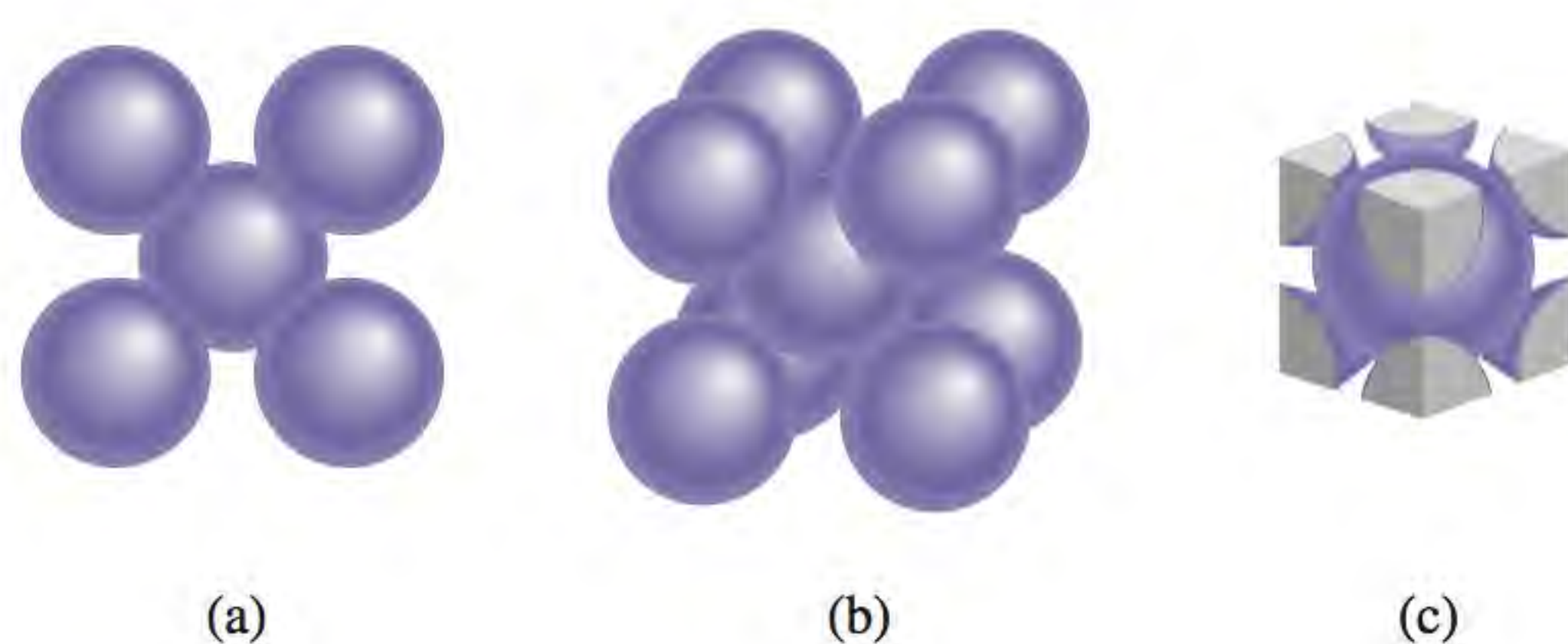



**Figura 11.18** Arranjo de esferas idênticas em um cubo de corpo centrado. (a) Vista de cima. (b) Definição de uma célula unitária cúbica de corpo centrado. (c) Há o equivalente a duas esferas completas no interior de uma célula unitária cúbica de corpo centrado.

(a) (b) (c)

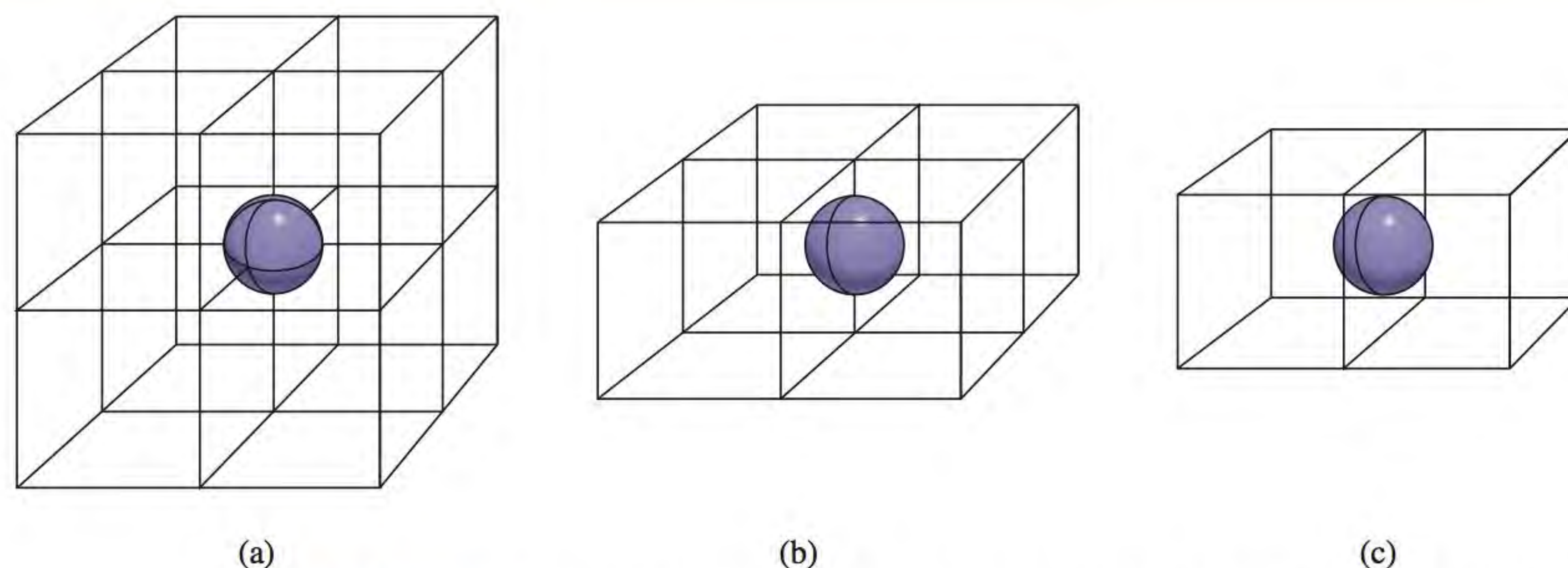



**Figura 11.19** (a) Um átomo situado em um vértice de qualquer célula é partilhado por oito células unitárias. (b) Um átomo situado em uma aresta é partilhado por quatro células unitárias. (c) Um átomo situado no centro de uma face é partilhado por duas células unitárias.

## Empacotamento denso

É evidente que há mais espaço livre nas células cúbicas simples e cúbicas de corpo centrado do que nas células cúbicas de faces centradas. O ***empacotamento compacto ou denso****, o arranjo mais eficiente de esferas*, começa com a estrutura representada na Figura 11.20 (a), à qual chamamos de camada A. Observando a única esfera enclausurada, vemos que ela tem seis vizinhos próximos na mesma camada. Na segunda camada (a que chamamos camada B), as esferas estão encaixadas nas depressões existentes entre as esferas da primeira camada, de modo que todas as esferas estão o mais próximo possível [Figura 11.20 (b)].

(a)

(b)

(c) (d)

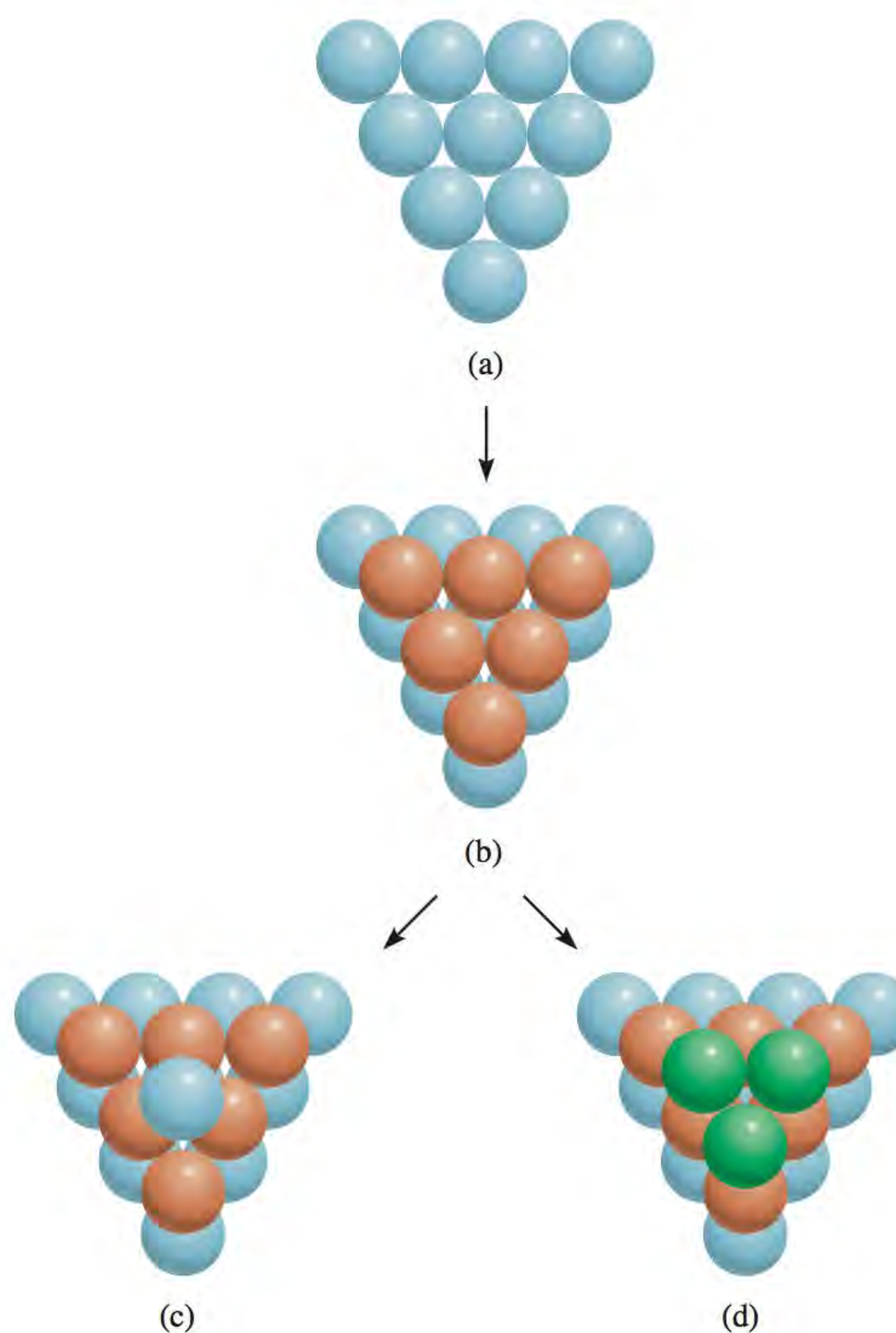



**Figura 11.20** (a) Em uma camada de empacotamento compacto, cada esfera está em contato com outras seis. (b) As esferas da segunda camada ocupam as depressões da primeira camada. (c) Na estrutura hexagonal compacta, cada esfera da terceira camada está diretamente sobre uma esfera da primeira camada. (d) Na estrutura cúbica compacta, cada esfera da terceira camada ocupa uma depressão que está diretamente sobre uma depressão da primeira camada.

Há duas maneiras de a terceira camada de esferas se dispor sobre a segunda camada de modo a originar um empacotamento compacto ou denso. As esferas podem ocupar depressões para que cada esfera desta terceira camada esteja diretamente por cima de uma esfera da primeira camada [Figura 11.20(c)]. Uma vez que não há diferença entre a disposição das esferas na primeira e na terceira camadas, podemos chamar esta terceira camada de camada A. Alternativamente, as esferas da terceira camada podem ocupar as depressões que ficam diretamente sobre as depressões da primeira camada [Figura 11.20(d)]. Neste caso, chamamos a terceira camada de camada C. A Figura 11.21 mostra as "representações expandidas" e as estruturas resultantes destes dois tipos de empacotamento. O arranjo ABA é conhecido como *estrutura hexagonal compacta (hc)* e o arranjo ABC como *estrutura cúbica compacta (cc)*, a qual corresponde ao cubo de faces centradas já descrito. Note que na estrutura hc as esferas em camadas alternadas ocupam a mesma posição vertical (ABABAB...), enquanto na estrutura cc as esferas ocupam a mesma posição vertical em cada quarta camada (ABCABCA...). Em ambas as estruturas, cada esfera tem um número de coordenação de 12 (cada esfera está em contato com seis esferas na sua própria camada, três esferas na camada superior e três esferas na camada inferior). As estruturas hc e cc representam o modo mais eficiente de empacotar esferas idênticas em uma célula unitária, não sendo possível aumentar o número de coordenação além de 12.

Muitos metais e gases nobres, monoatômicos, formam cristais com estruturas hc e cc. Por exemplo, os átomos de magnésio, titânio e zinco cristalizam segundo um arranjo hc, enquanto o alumínio, o níquel e a prata cristalizam se-

Estas laranjas estão no arranjo de empacotamento compacto ou denso, conforme mostrado na Figura 11.20 (a).

Representação expandida

Estrutura hexagonal compacta

(a)

Representação expandida

Estrutura cúbica compacta

(b)

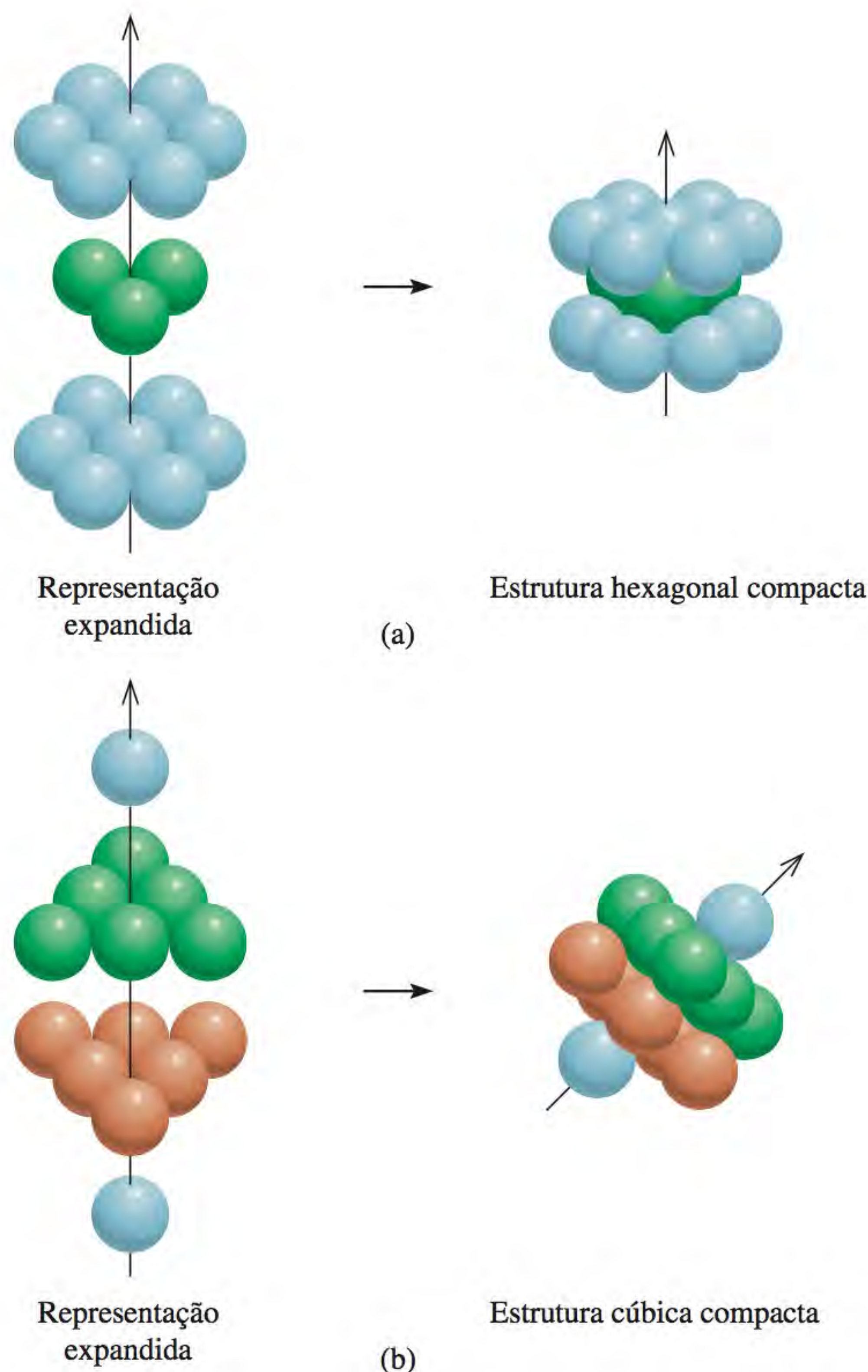



**Figura 11.21** Representação expandida de (a) uma estrutura hexagonal compacta e (b) uma estrutura cúbica compacta. A seta está inclinada para mostrar com mais clareza a célula unitária cúbica de faces centradas. Note que este arranjo é igual ao da célula unitária cúbica de faces centradas.

cs

$a = 2r$

ccc

$$b^2 = a^2 + a^2$$
$$c^2 = a^2 + b^2$$
$$= 3a^2$$
$$c = \sqrt{3}a = 4r$$
$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

cfc

$$b = 4r$$
$$b^2 = a^2 + a^2$$
$$16r^2 = 2a^2$$
$$a = \sqrt{8}r$$

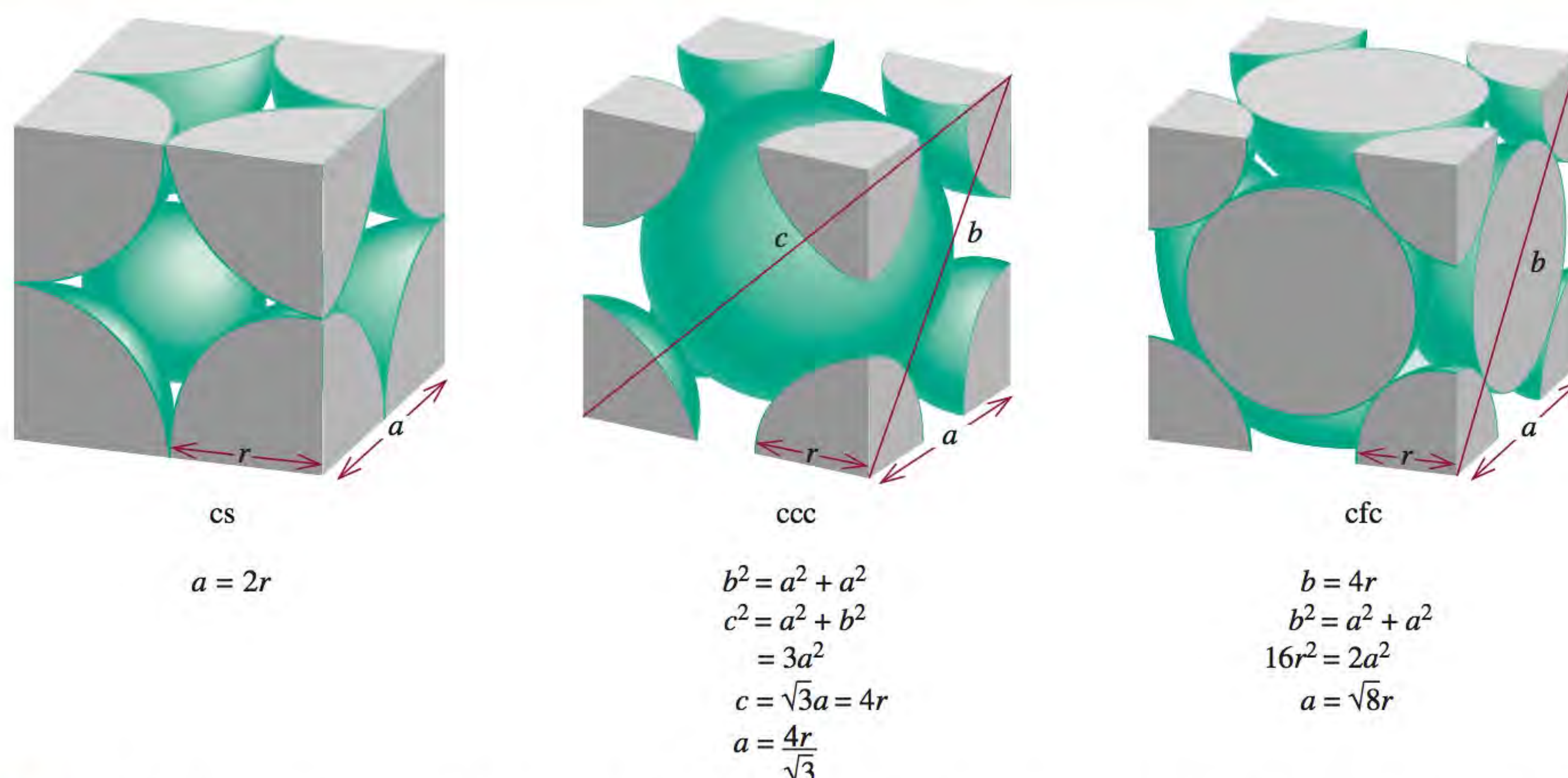



**Figura 11.22** Relação entre o comprimento da aresta (a) e o raio (*r*) dos átomos para uma célula cúbica simples (cs), uma célula cúbica de corpo centrado (ccc) e uma célula cúbica de faces centradas (cfc).

gundo um arranjo cc. Com exceção do hélio, que cristaliza em uma estrutura hc, todos os gases nobres na forma sólida têm estrutura cc. É natural questionarmos por que substâncias tão parecidas, como os metais de transição ou os gases nobres, formam diferentes estruturas cristalinas. A resposta está na estabilidade relativa da estrutura cristalina, que é governada pelas forças intermoleculares. Assim, o magnésio metálico cristaliza em uma estrutura hc porque este arranjo confere uma grande estabilidade aos átomos de Mg no estado sólido.

A Figura 11.22 resume as relações existentes entre o raio atômico $r$ e o comprimento da aresta $a$ de uma célula cúbica simples, de uma célula cúbica de corpo centrado e de uma célula cúbica de faces centradas. Esta relação pode ser utilizada para determinar o raio atômico da esfera, desde que a densidade do cristal seja conhecida, conforme mostra o Exemplo 11.3.

## Exemplo 11.3

O ouro (Au) cristaliza em uma estrutura cúbica compacta (estrutura cúbica de faces centradas) e a sua densidade é de 19,3 g/cm$^3$. Calcule o raio atômico do ouro em picômetros.

***Estratégia*** Queremos calcular o raio de um átomo de ouro. Para uma célula unitária cúbica de faces centradas, e de acordo com a Figura 11.22, a relação entre o raio ($r$) e a medida da aresta ($a$) é $a = \sqrt{8}r$. Assim, para determinar $r$ de um átomo de Au, necessitamos saber o valor de $a$. O volume do cubo é dado por $V = a^3$ ou $a = \sqrt[3]{V}$. Então, se podemos determinar o volume da célula unitária, podemos calcular $a$. O valor da densidade é dado no problema.

$$\underset{\text{dado}}{\text{densidade}} = \frac{\overset{\text{necessário determinar}}{\text{massa}}}{\underset{\text{queremos calcular}}{\text{volume}}}$$

A sequência de passos está resumida como segue:

densidade da célula unitária $\longrightarrow$ volume da célula unitária $\longrightarrow$ medida da aresta da célula unitária $\longrightarrow$ raio do átomo de ouro

***Resolução***

*Passo 1:* Sabemos a densidade e, para determinar o volume, vamos calcular primeiro a massa da célula unitária. Cada célula unitária tem oito vértices e seis faces. O número total de átomos nesta célula, de acordo com a Figura 11.19, é

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

A massa da célula unitária em gramas é

$$m = \frac{4 \text{ átomos}}{1 \text{ célula unitária}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos}} \times \frac{197{,}0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}}$$
$$= 1{,}31 \times 10^{-21} \text{ g/célula unitária}$$

A partir da definição de densidade ($d = m/V$), calculamos o volume da célula unitária do seguinte modo:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1{,}31 \times 10^{-21} \text{ g}}{19{,}3 \text{ g/cm}^3} = 6{,}79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Lembre-se de que a densidade é uma propriedade intensiva, de modo que tem o mesmo valor para uma célula unitária ou para 1 cm³ de substância.

*Passo 2:* Como o volume é a aresta ao cubo, calculamos a raiz cúbica do volume da célula unitária para obter o comprimento da aresta ($a$) da célula

$$a = \sqrt[3]{V}$$
$$= \sqrt[3]{6{,}79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}$$
$$= 4{,}08 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

*Passo 3:* Na Figura 11.22 vemos que o raio ($r$) de uma esfera de Au está relacionado com o comprimento da aresta pela expressão

$$a = \sqrt{8}\, r$$

Assim

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4{,}08 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{8}}$$
$$= 1{,}44 \times 10^{-8} \text{ cm}$$
$$= 1{,}44 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}}$$
$$= 144 \text{ pm}$$

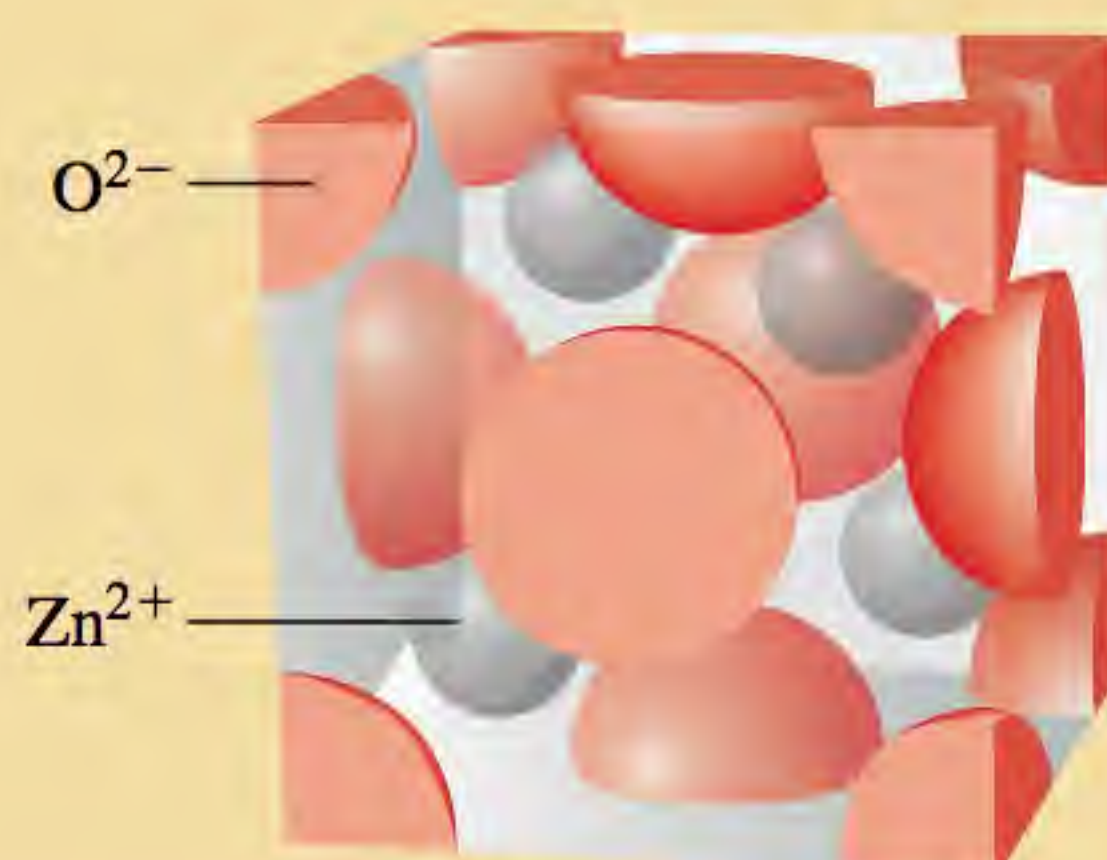
Problema semelhante: 11.39.

***Exercício*** A prata cristaliza em uma estrutura cúbica de faces centradas. O comprimento da aresta da célula unitária é 408,7 pm. Calcule a densidade da prata.

## Revisão de conceitos

Mostramos a seguir uma célula unitária de óxido de zinco. Qual é a fórmula do composto?

$O^{2-}$

$Zn^{2+}$

## 11.5 Difração de raios X por cristais

Praticamente tudo o que sabemos sobre estruturas cristalinas tem sido aprendido a partir de estudos de difração de raios X. ***A difração de raios X*** refere-se *à dispersão dos raios X pelas unidades de um sólido cristalino*. As figuras de dispersão (ou difração) obtidas são usadas para deduzir os arranjos das partículas na rede sólida.

Na Seção 10.6 discutimos os fenômenos de interferência associados com ondas (ver Figura 10.22). Uma vez que os raios X são uma forma de radiação eletromagnética e, portanto, ondas, seria de se esperar que tivessem esse comportamento em condições adequadas. Em 1912, o físico alemão Max von Laue[3] sugeriu que, devido ao comprimento de onda dos raios X ser da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os pontos da rede em um cristal, a rede deveria ser capaz de *difratar* os raios X. Uma figura de difração de raios X resulta da interferência entre as ondas associadas a estes raios X.

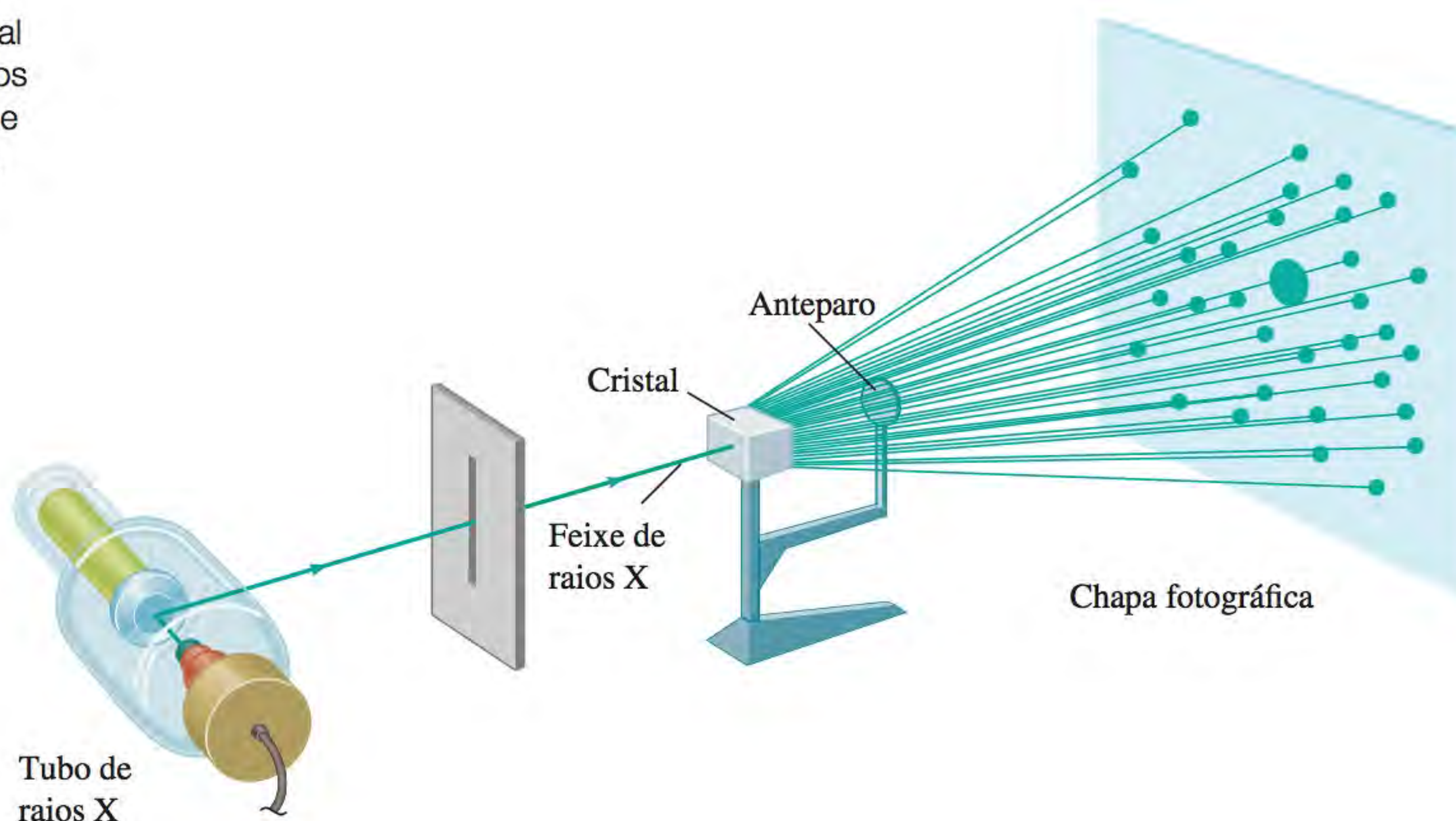
A Figura 11.23 mostra uma montagem típica para a obtenção de um padrão de difração de raios X. Dirige-se um feixe de raios X para um cristal convenientemente montado. Os átomos no cristal absorvem parte da radiação incidente, voltando depois a emiti-la; este processo designa-se por *dispersão de raios X*.

Para compreender o modo como um padrão de difração pode ser produzido, considere a dispersão de raios X por átomos contidos em dois planos paralelos (Figura 11.24). Inicialmente, os dois raios incidentes estão *em fase* um com o outro (os seus máximos e mínimos ocorrem nas mesmas posições). A onda de cima é dispersada, ou refletida, por um átomo da primeira camada, enquanto a onda de baixo é dispersada por um átomo da segunda camada. Para que estas ondas dispersadas voltem a estar em fase, a distância extra percorrida pela onda de baixo deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($\lambda$) dos raios X; isto é,

$$BC + CD = 2d \text{ sen } \theta = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$2d \text{ sen } \theta = n\lambda \tag{11.1}$$

onde $\theta$ é o ângulo entre os raios X e o plano do cristal e $d$ é a distância entre planos adjacentes. A Equação (11.1) é conhecida como equação de Bragg em

**Figura 11.23** Montagem experimental para obter o padrão de difração de raios X de um cristal. O anteparo impede que os raios X não difratados danifiquem a chapa fotográfica.

[3] Max Theodor Felix von Laue (1879-1960). Físico alemão. Von Laue recebeu o prêmio Nobel de Física em 1914 pela sua descoberta da difração de raios X.

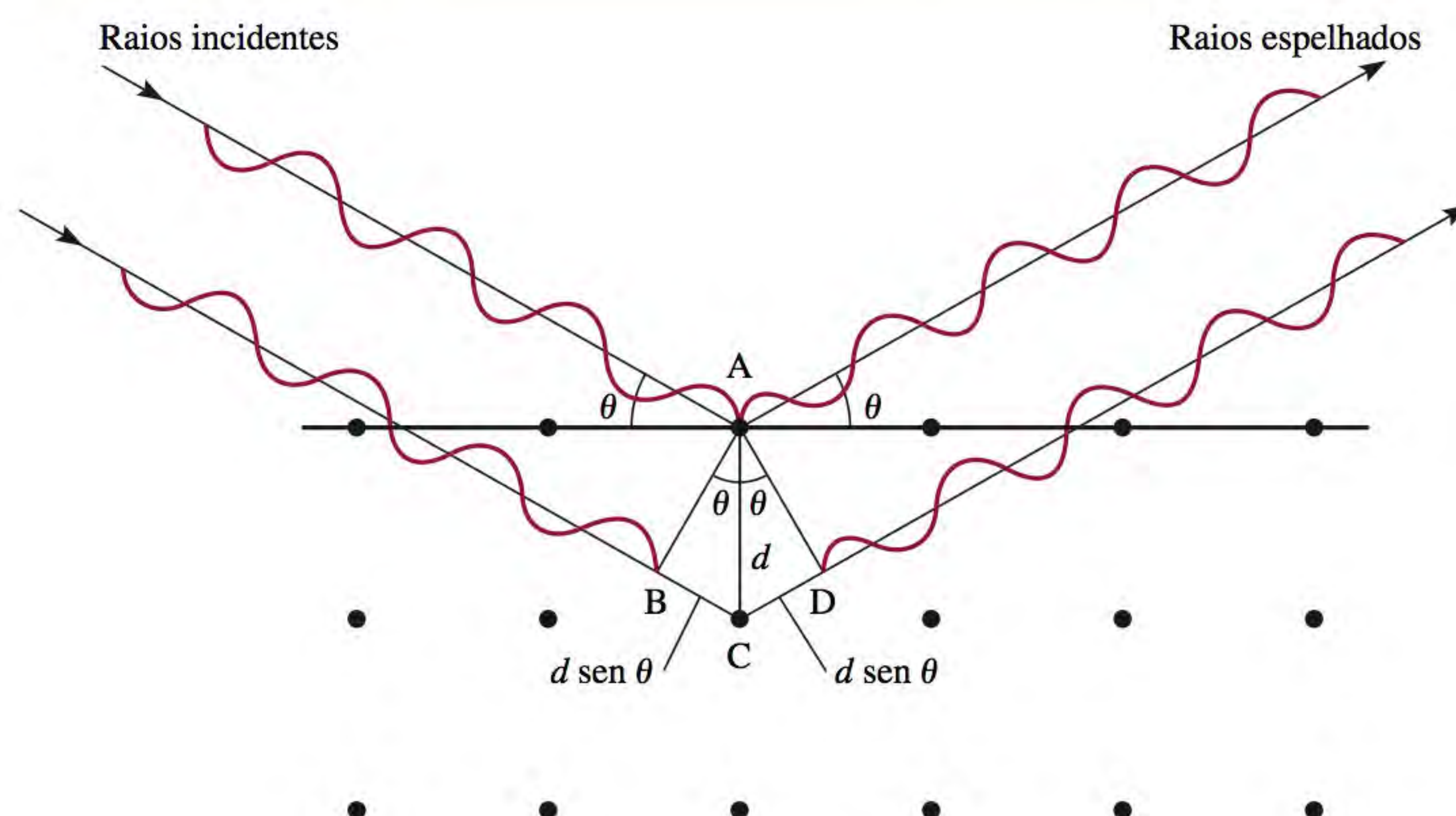



**Figura 11.24** Dispersão de raios X por duas camadas de átomos. A onda de baixo percorre uma distância que excede em $2d$ sen $\theta$ a distância percorrida pela onda de cima. Para que as duas ondas voltem a estar em fase novamente após dispersão, deve ser verdadeira a igualdade $2d$ sen $\theta = n\lambda$, onde $\lambda$ é o comprimento de onda do raio X e $n$ = 1, 2, 3,... As manchas bem definidas que se mostram na Figura 11.23 só aparecem se o cristal tiver dimensões suficientes para poder apresentar centenas de camadas paralelas.

homenagem a William H. Bragg[4] e Sir William L. Bragg[5]. As ondas reforçadas produzem uma mancha escura em um filme fotográfico a cada valor de $\theta$ que satisfaça a equação de Bragg.

Ondas reforçadas são ondas que interagiram construtivamente (ver Figura 10.22).

O Exemplo 11.4 ilustra a utilização da Equação (11.1).

## Exemplo 11.4

Raios X de comprimento de onda igual a 0,154 nm incidem em um cristal de alumínio; os raios são difratados segundo um ângulo de 19,3°. Supondo que $n = 1$, calcule a distância entre os planos de átomos de alumínio (em pm) que é responsável por este ângulo de difração. O fator de conversão pode ser obtido a partir de 1 nm = 1000 pm.

***Estratégia*** Trata-se da aplicação da Equação (11.1).

***Resolução*** Convertendo o comprimento de onda em picômetros e usando o ângulo de difração (19,3°), escrevemos

$$d = \frac{n\lambda}{2 \text{ sen } \theta} = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta}$$

$$= \frac{0{,}154 \text{ nm} \times \dfrac{1000 \text{ pm}}{1 \text{ nm}}}{2 \text{ sen } 19{,}3°}$$

$$= 233 \text{ pm}$$

Problemas semelhantes: 11.47, 11.48.

***Exercício*** Raios X de comprimento de onda igual a 0,154 nm são difratados de um cristal formando um ângulo de 14,17°. Supondo que $n = 1$, calcule a distância (em pm) entre as camadas do cristal.

A técnica de difração de raios X oferece o método mais preciso para determinar comprimentos de ligação e ângulos de ligação em moléculas no estado sólido. Uma vez que os raios X são difratados por elétrons, os químicos podem construir mapas de contornos de densidade eletrônica a partir dos padrões de difração usando um método matemático complexo. Basicamente, *um mapa de*

[4] William Henry Bragg (1862-1942). Físico inglês. O trabalho de Bragg se concentrou especialmente na cristalografia de raios X. Ele dividiu o Prêmio Nobel de Física com o seu filho Sir William Bragg em 1915.

[5] Sir William Lawrence Bragg (1890-1972). Físico inglês. Bragg formulou a equação fundamental da difração de raios X e dividiu o Prêmio Nobel de Física com o seu pai em 1915.

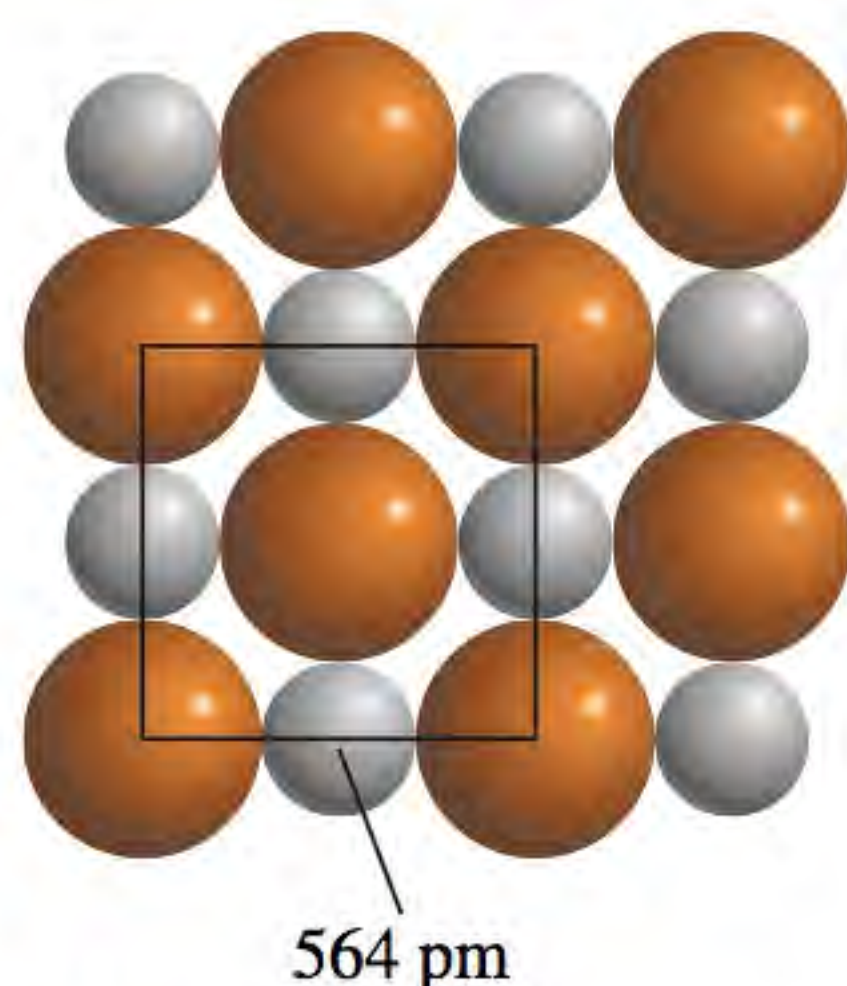



**Figura 11.25** Relação entre os raios dos íons $Na^+$ e $Cl^-$ e as dimensões da célula unitária. Neste caso, o comprimento da aresta é igual ao dobro da soma dos dois raios iônicos.

Estes dois cristais gigantes de di-hidrogenofosfato de potássio foram feitos em laboratório. O maior pesa 350 kg!

*contornos de densidade eletrônica* informa quais são as densidades eletrônicas relativas em várias regiões da molécula. As densidades atingem um máximo perto do centro de cada átomo. Deste modo, podemos determinar as posições dos núcleos e, a partir deles, os parâmetros geométricos da molécula.

**Revisão de conceitos**

Por que não se pode utilizar a técnica de difração de raios X para estudar a estrutura molecular de um líquido?

## 11.6 Tipos de cristais

As estruturas e as propriedades dos cristais, como ponto de fusão, densidade e dureza, são determinadas pelos tipos de forças que mantêm as partículas unidas. Podemos classificar qualquer cristal em um dos quatro tipos seguintes: iônico, covalente ou reticular, molecular ou metálico.

### Cristais iônicos

Os cristais iônicos possuem duas características muito importantes: (1) são constituídos por espécies carregadas e (2) os ânions e os cátions têm geralmente tamanhos diferentes. O conhecimento dos raios dos íons ajuda a compreender a estrutura e estabilidade destes compostos. Não é possível medir o raio de um íon individual, mas por vezes chega-se a uma estimativa razoável. Por exemplo, se soubermos que o raio do íon $I^-$ no KI é cerca de 216 pm, podemos determinar o raio do íon $K^+$ na mesma espécie KI e, a partir deste valor, o raio do íon $Cl^-$ em KCl e assim sucessivamente. Os raios iônicos representados na Figura 8.9 são valores médios obtidos a partir de inúmeros compostos. Consideremos o cristal de NaCl que tem uma rede cúbica de faces centradas (ver Figura 2.13). A Figura 11.25 mostra que o comprimento da aresta da célula unitária do NaCl é o dobro da soma dos raios iônicos do $Na^+$ e do $Cl^-$. Usando os valores da Figura 8.9, calculamos o comprimento da aresta como $2(95 + 181)$ pm, ou 552 pm. No entanto, na Figura 11.25 é dado o valor de 564 pm obtido por difração de raios X. A discrepância entre estes dois valores indica que, de fato, o raio de um íon varia ligeiramente de composto para composto.

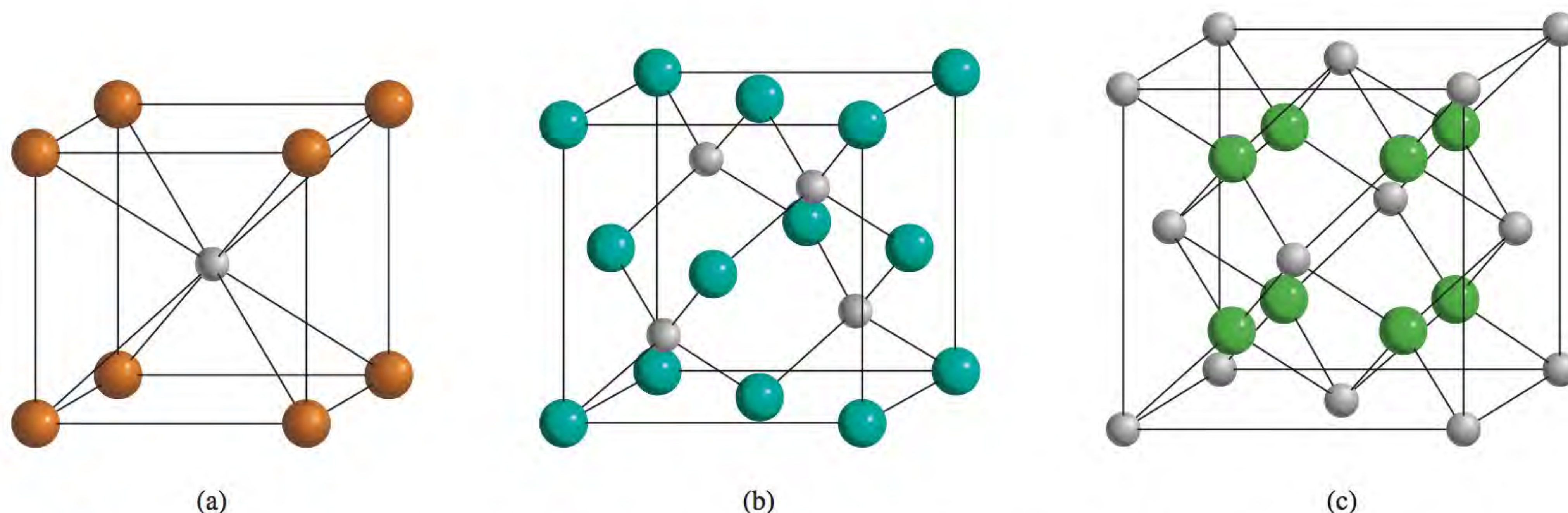
A Figura 11.26 mostra as estruturas cristalinas de três compostos iônicos: CsCl, ZnS e $CaF_2$. Dado que o íon $Cs^+$ é consideravelmente maior do que o íon



**Figura 11.26** Estruturas cristalinas de (a) CsCl, (b) ZnS e (c) $CaF_2$. Em todos os casos, o cátion é a esfera menor.

$Na^+$, o CsCl tem uma estrutura cúbica simples. O ZnS tem a estrutura da *blenda de zinco*, que se baseia em uma rede cúbica de faces centradas. Se os íons $S^{2-}$ estiverem localizados nos pontos reticulares, os íons $Zn^{2+}$ estarão localizados a um quarto do comprimento da diagonal do cubo. Outros compostos iônicos que têm a estrutura da blenda de zinco são CuCl, BeS, CdS e HgS. O $CaF_2$ tem a estrutura da *fluorita*. Os íons $Ca^{2+}$ ocupam os pontos reticulares e cada íon $F^-$ está coordenado tetraedricamente por quatro íons $Ca^{2+}$. Compostos como $SrF_2$, $BaF_2$, $BaCl_2$ e $PbF_2$ também têm a estrutura da fluorita.

Os Exemplos 11.5 e 11.6 mostram como calcular o número de íons e a densidade de uma célula unitária.

$Cl^-$ $Na^+$

**Figura 11.27** Frações de $Na^+$ e $Cl^-$ em uma célula unitária cúbica de faces centradas.

## Exemplo 11.5

Quantos íons $Na^+$ e $Cl^-$ há em cada célula unitária de NaCl?

***Resolução*** O NaCl tem uma estrutura baseada em uma rede cúbica de faces centradas. Conforme a Figura 2.13, existe um íon $Na^+$ inteiro no centro da célula unitária e há 12 íons $Na^+$ nas arestas. Uma vez que cada íon $Na^+$ situado na aresta é compartilhado por quatro células unitárias [ver Figura 11.19(b)], o número total de íons $Na^+$ é $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$. Analogamente, há seis íons $Cl^-$ nos centros das faces e oito íons $Cl^-$ nos vértices. Cada íon situado no centro de uma face é compartilhado por duas células unitárias e cada íon situado nos vértices é compartilhado por oito células unitárias [ver Figuras 11.19(a) e (c)], de modo que o número total de íons $Cl^-$ é $(6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$. Portanto, há quatro íons $Na^+$ e quatro íons $Cl^-$ em cada célula unitária de NaCl. A Figura 11.27 mostra as frações dos íons $Na^+$ e $Cl^-$ existentes *dentro* da célula unitária.

***Verificação*** Este resultado está de acordo com a fórmula empírica do cloreto de sódio.

***Exercício*** Quantos átomos há em um cubo de corpo centrado, admitindo que todos os átomos ocupam pontos reticulares?

**Problema semelhante: 11.41.**

## Exemplo 11.6

O comprimento da aresta da célula unitária do NaCl é 564 pm. Qual é a densidade do NaCl em $g/cm^3$?

***Estratégia*** Para calcular a densidade, precisamos saber a massa da célula unitária. O volume pode ser calculado a partir do comprimento da aresta, porque $V = a^3$. Quantos íons $Na^+$ e $Cl^-$ há na célula unitária? Qual é o valor da massa total em u? Qual é o fator de conversão a ser utilizado para transformar u em g e pm em cm?

***Resolução*** A partir do Exemplo 11.5 sabemos que há quatro íons $Na^+$ e quatro íons $Cl^-$ em cada célula unitária. Assim, a massa total (em u) de uma célula unitária é

$$\text{massa} = 4(22{,}99 \text{ u} + 35{,}45 \text{ u}) = 233{,}8 \text{ u}$$

Convertendo u em gramas, escrevemos

$$233{,}8 \text{ u} \times \frac{1 \text{ g}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ u}} = 3{,}882 \times 10^{-22} \text{ g}$$

O volume da célula unitária é $V = a^3 = (564 \text{ pm})^3$. Após a conversão de $pm^3$ em $cm^3$, o volume é dado por

$$V = (564 \text{ pm})^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}}\right)^3 \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}\right)^3 = 1{,}794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

(*Continua*)

QUÍMICA EM AÇÃO

## Supercondutores de alta temperatura

Metais como o cobre e o alumínio são bons condutores de eletricidade, mas ainda possuem alguma resistência elétrica. De fato, pode-se perder até cerca de 20% de energia elétrica na forma de calor quando estes metais são usados em cabos de transmissão elétrica. Não seria maravilhoso se pudéssemos produzir cabos sem qualquer resistência elétrica?

Sabe-se já há mais de 80 anos que certos metais e ligas perdem totalmente a sua resistência quando resfriados a temperaturas muito baixas (próxima do ponto de ebulição do hélio líquido, ou seja, 4 K). Contudo, não é prático usar estas substâncias, chamadas supercondutoras, para conduzir eletricidade devido ao custo proibitivo da manutenção dos cabos elétricos a temperaturas tão baixas, o qual ultrapassaria em muito o que se pouparia com uma condução elétrica mais eficiente.

Em 1986, na Suíça, dois físicos descobriram uma nova classe de materiais que são supercondutores a cerca de 30 K. Embora 30 K seja ainda uma temperatura muito baixa, o progresso relativamente à situação anterior dos 4 K foi tão importante que o trabalho destes físicos despertou imenso interesse e provocou grande agitação no meio científico. Nos meses que se seguiram, os cientistas sintetizaram compostos que são supercondutores à temperatura de 95 K, que está bem acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). A figura apresenta a estrutura cristalina de um destes compostos, um óxido misto de ítrio, bário e cobre com a fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ (onde

Cu
O
Y
Ba

Estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_x$ (onde $x = 6$ ou 7). Como há posições de átomos de O vagas, a fórmula não é uma constante.

Levitação de um magneto sobre um supercondutor de alta temperatura imerso em nitrogênio líquido.

(*Continuação*)

Finalmente, a partir da definição de densidade

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{3{,}882 \times 10^{-22}\,\text{g}}{1{,}794 \times 10^{-22}\,\text{cm}^3}$$
$$= 2{,}16\ \text{g/cm}^3$$

Problema semelhante: 11.42

***Exercício*** O cobre cristaliza em uma rede cúbica de faces centradas (os átomos de Cu estão apenas nos pontos reticulares). Se a densidade do metal for de 8,96 g/cm$^3$, qual é o comprimento da aresta da célula unitária em pm?

$x = 6$ ou 7). A figura ao lado da anterior mostra um magneto em levitação sobre um supercondutor imerso em nitrogênio líquido.

Apesar do entusiasmo inicial, essa classe de supercondutores de alta temperatura não superou as expectativas. Depois de mais de 30 anos de pesquisa e desenvolvimento, os cientistas ainda se perguntam como e por que esses compostos superconduzem. Também é difícil fazer fios duráveis com estes compostos, e outros problemas técnicos limitaram sua aplicação comercial até agora.

Em um avanço encorajador, em 2001, os cientistas no Japão descobriram que o diboreto de magnésio ($MgB_2$) se torna supercondutor a cerca de 40 K. Embora o neônio líquido (p. e. 27 K) deva ser usado como refrigerante em vez de nitrogênio líquido, ele ainda é mais barato do que usar hélio líquido. O diboreto de magnésio tem diversas vantagens, como um supercondutor de alta temperatura. Primeiro, ele é um composto barato (cerca de US$2 por grama), assim, grandes quantidades estão disponíveis para teste. Segundo, o mecanismo de supercondutividade do $MgB_2$ é semelhante ao dos supercondutores de ligas metálicas a 4 K. Terceiro, é muito mais fácil fabricar este composto, isto é, transformá-lo em fios e filmes finos. Com mais esforços de pesquisa, espera-se que um dia os diferentes tipos de supercondutores de alta temperatura sejam usados na fabricação de supercomputadores, cujas velocidades são limitadas pela velocidade do fluxo da corrente elétrica, aceleradores de partículas mais poderosos, dispositivos eficientes para a fusão nuclear e aparelhos de ressonância magnética mais precisos para uso na medicina. O progresso na supercondução de alta temperatura está apenas começando!

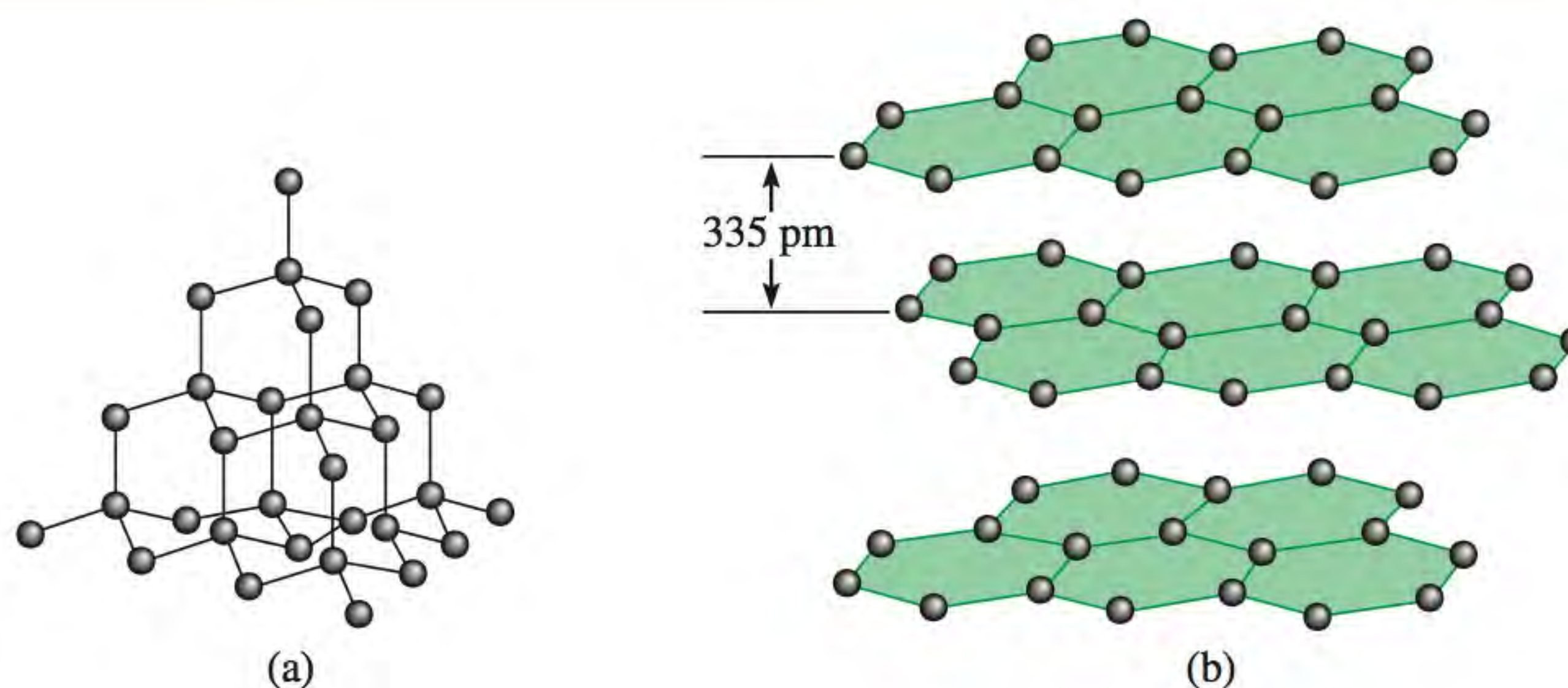
Estrutura cristalina do $MgB_2$. Os átomos de Mg (mais escuros) formam uma camada hexagonal, e os átomos de B (mais claros) formam uma camada semelhante a um favo de mel como a grafite.

Levitação experimental de um trem que funciona à base de um material supercondutor à temperatura do hélio líquido.

A maioria dos compostos iônicos tem pontos de fusão elevados, o que evidencia a existência de forças coesivas fortes que mantêm os íons juntos. A energia reticular é uma medida da estabilidade dos compostos iônicos (ver Seção 9.3); quanto maior for a energia reticular, mais estável é o composto. Estes sólidos não conduzem eletricidade porque os íons ocupam posições fixas na rede. Contudo, no estado fundido ou dissolvidos em água, os íons movem-se livremente, resultando em líquidos condutores de eletricidade.

**Figura 11.28** (a) Estrutura do diamante. Cada átomo de carbono está ligado tetraedricamente a outros quatro átomos de carbono. (b) Estrutura da grafite. A distância entre camadas adjacentes é de 335 pm.

335 pm

(a) (b)

## Cristais covalentes

Nos cristais covalentes ou reticulares, os átomos mantêm-se ligados, formando redes tridimensionais estendidas, exclusivamente por meio de ligações covalentes. Exemplos bem conhecidos são os dois alótropos do carbono: o diamante e a grafite (ver Figura 8.17). No diamante, cada átomo de carbono tem uma hibridização $sp^3$ e está ligado a outros quatro átomos (Figura 11.28). As ligações covalentes fortes nas três dimensões do espaço contribuem para a dureza pouco habitual do diamante (é o material mais duro que se conhece) e para o seu elevado ponto de fusão (3550°C). Na grafite, os átomos de carbono estão dispostos em anéis de seis membros. Os átomos de carbono têm todos hibridização $sp^2$ e cada átomo está ligado por ligações covalentes a outros três átomos. O orbital 2*p* restante, não hibridizado, é usado em uma ligação pi. De fato, em cada camada da grafite há um orbital molecular deslocalizado semelhante ao existente no benzeno (ver Seção 10.8). Em virtude de os elétrons se moverem livremente neste orbital molecular extensamente deslocalizado, a grafite é um bom condutor de eletricidade em direções ao longo dos planos dos átomos de carbono. As camadas mantêm-se unidas por forças de van der Waals fracas. As ligações covalentes na grafite são responsáveis pela sua dureza; contudo, devido às camadas poderem deslizar umas em relação às outras, a grafite é escorregadia e eficaz como lubrificante, sendo usada também em lápis e em fitas de impressoras de computadores e máquinas de escrever.

**O eletrodo central das pilhas das lanternas é feito de grafite.**

O quartzo ($SiO_2$) também é um cristal covalente. O arranjo dos átomos de silício no quartzo é semelhante ao dos átomos de carbono no diamante, mas no quartzo há um átomo de oxigênio entre cada par de átomos de Si. Dado que o Si e o O têm valores diferentes de eletronegatividade, a ligação Si—O é polar. No entanto, o $SiO_2$ é muito semelhante ao diamante em diversos aspectos, como a dureza e o elevado ponto de fusão (1610°C).

Quartzo.

## Cristais moleculares

Em um cristal molecular, os pontos reticulares estão ocupados por moléculas, e as forças atrativas entre elas são de van der Waals e/ou ligações de hidrogênio. Um exemplo de um cristal molecular é o dióxido de enxofre sólido ($SO_2$), no qual a força atrativa predominante é a interação dipolo-dipolo. As ligações de hidrogênio intermoleculares são as principais responsáveis pela manutenção da rede tridimensional no gelo (ver Figura 11.12). Outros exemplos de cristais moleculares são $I_2$, $P_4$ e $S_8$.

Em geral, as moléculas nos cristais moleculares, com exceção do gelo, estão empacotadas tão densamente quanto a sua forma e tamanho permitirem. Como as forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio são muito fracas em comparação com as ligações covalentes e iônicas, os cristais moleculares quebram-se mais facilmente do que os iônicos e os covalentes. Na verdade, a maioria dos cristais moleculares funde abaixo dos 100°C.

Enxofre.

**Figura 11.29** Estruturas cristalinas de vários metais. São mostradas as posições dos metais na Tabela Periódica. O Mn tem uma estrutura cúbica, o Ga tem uma estrutura ortorrômbica, o In e o Sn têm estrutura tetragonal e o Hg tem uma estrutura romboédrica (ver Figura 11.15).

## Cristais metálicos

Em certo sentido, a estrutura dos cristais metálicos é a mais simples, uma vez que todos os pontos reticulados estão ocupados por átomos do mesmo metal. Os cristais metálicos são geralmente cúbicos de corpo centrado, cúbicos de faces centradas ou hexagonais compactos (Figura 11.29). Consequentemente, os cristais metálicos são em geral muito densos.

A ligação nos metais é muito diferente da que existe em outros tipos de cristais. Em um metal, a deslocalização dos elétrons ligantes estende-se por todo o cristal. De fato, podemos imaginar os átomos metálicos em um cristal como um arranjo ordenado de íons positivos imersos em um mar de elétrons de valência deslocalizados (Figura 11.30). A grande força coesiva que resulta da deslocalização é responsável pela resistência dos metais. A mobilidade dos elétrons deslocalizados torna os metais bons condutores de calor e de eletricidade.

A Tabela 11.4 resume as propriedades dos quatro tipos de cristais estudados.

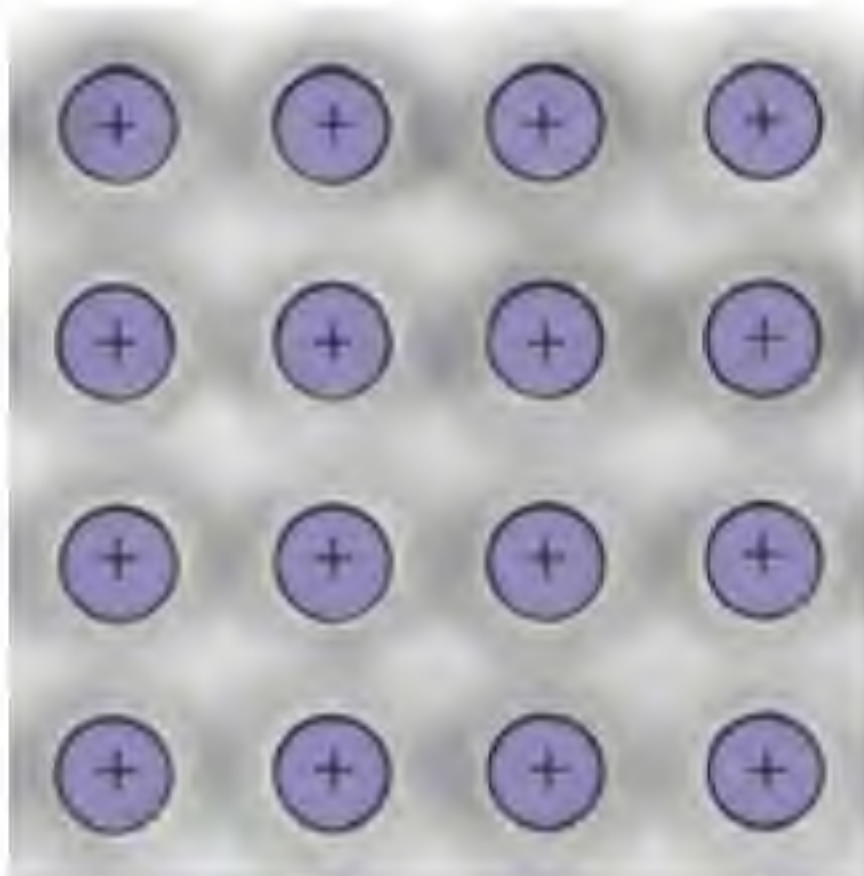



**Figura 11.30** Seção transversal de um cristal metálico. Cada círculo com carga positiva representa o núcleo e os elétrons internos de um átomo de metal. A região cinzenta que rodeia os íons metálicos positivos indica o mar de elétrons de valência.

**Tabela 11.4** Tipos de cristais e propriedades gerais

| Tipo de cristal | Forças responsáveis pela ligação das unidades | Propriedades gerais | Exemplos |
|---|---|---|---|
| Iônico | Atração eletrostática | Duro, frágil, ponto de fusão elevado, fraco condutor de calor e de eletricidade. | NaCl, LiF, MgO, $CaCO_3$ |
| Covalente | Ligação covalente | Duro, ponto de fusão elevado, fraco condutor de calor e de eletricidade. | C (diamante)**, $SiO_2$ (quartzo) |
| Molecular* | Forças de dispersão, forças dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio | Macio, baixo ponto de fusão, fraco condutor de calor e de eletricidade. | Ar, $CO_2$, $I_2$, $H_2O$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarose) |
| Metálico | Ligação metálica | Macio a duro, ponto de fusão baixo a elevado, bom condutor de calor e de eletricidade. | Todos os elementos metálicos; por exemplo, Na, Mg, Fe, Cu |

* Incluem-se nesta categoria os cristais constituídos por átomos individuais.
** O diamante é um bom condutor térmico.

QUÍMICA EM AÇÃO

## E tudo por falta de um botão

Em junho de 1812, o poderoso exército de Napoleão, com uma força de cerca de 600 mil homens, marchou para a Rússia. No entanto, no início de dezembro, o exército tinha menos de 10 mil homens. Há uma teoria intrigante que explica que a derrota de Napoleão tem a ver com os botões de estanho dos casacos dos seus soldados! O estanho tem duas formas alotrópicas chamadas $\alpha$ (estanho cinzento) e $\beta$ (estanho branco). O estanho branco, que tem uma estrutura cúbica e uma aparência metálica brilhante, é estável à temperatura ambiente ou superior. Abaixo dos 13°C, ele transforma-se lentamente no estanho cinza. O crescimento aleatório dos microcristais de estanho cinzento, que têm uma estrutura tetragonal, enfraquece o metal e torna-o quebradiço. Assim, durante o rigoroso inverno russo, as mãos dos soldados estariam provavelmente mais ocupadas em manter os seus casacos fechados do que em empunhar as armas.

Na verdade, a chamada "doença do estanho" é conhecida há séculos. Nas catedrais não aquecidas da Europa medieval, os tubos dos órgãos feitos de estanho quebravam-se por causa da transição alotrópica do estanho branco para o estanho cinzento. É intrigante, portanto, que Napoleão, grande defensor da manutenção de tropas aptas para a batalha, tivesse permitido o uso de botões de estanho.

Napoleão estava tentando ensinar os seus soldados a manterem os seus casacos fechados?

## 11.7 Sólidos amorfos

Os sólidos são mais estáveis quando na forma cristalina. Contudo, se um sólido se formar rapidamente (por exemplo, quando um líquido é resfriado muito depressa), os átomos ou as moléculas que o constituem não conseguem alinhar-se entre si, ficando presos em posições diferentes das de um cristal regular. O sólido resultante é chamado de não cristalino ou *amorfo*. Aos ***sólidos amorfos***, como o vidro, *falta um arranjo tridimensional ordenado de átomos*. Nesta seção, vamos discutir brevemente as propriedades do vidro.

O vidro é um dos materiais mais valiosos e versáteis da civilização, bem como um dos mais antigos – os objetos de vidro datam de 1000 a.C. O termo ***vidro*** normalmente designa *um material opticamente transparente que resultou da fusão de um composto inorgânico e que resfriou até um estado rígido sem cristalizar*. O produto de fusão designado por vidro é uma mistura de dióxido de silício ($SiO_2$), o principal componente, fundido com compostos como óxido de sódio ($Na_2O$), óxido de boro ($B_2O_3$) e ainda alguns óxidos dos metais de transição para conferir coloração e outras propriedades. Em alguns aspectos, o vidro comporta-se mais como um líquido do que como um sólido. Estudos de difração de raios X mostram que o vidro não tem ordem periódica de longo alcance.

Hoje usam-se cerca de 800 tipos diferentes de vidro. A Figura 11.31 mostra representações esquemáticas bidimensionais de quartzo cristalino e de quartzo vítreo (amorfo). A Tabela 11.5 mostra a composição e as propriedades do quartzo, do vidro Pyrex e do vidro sodo-cálcico.

(a) (b)

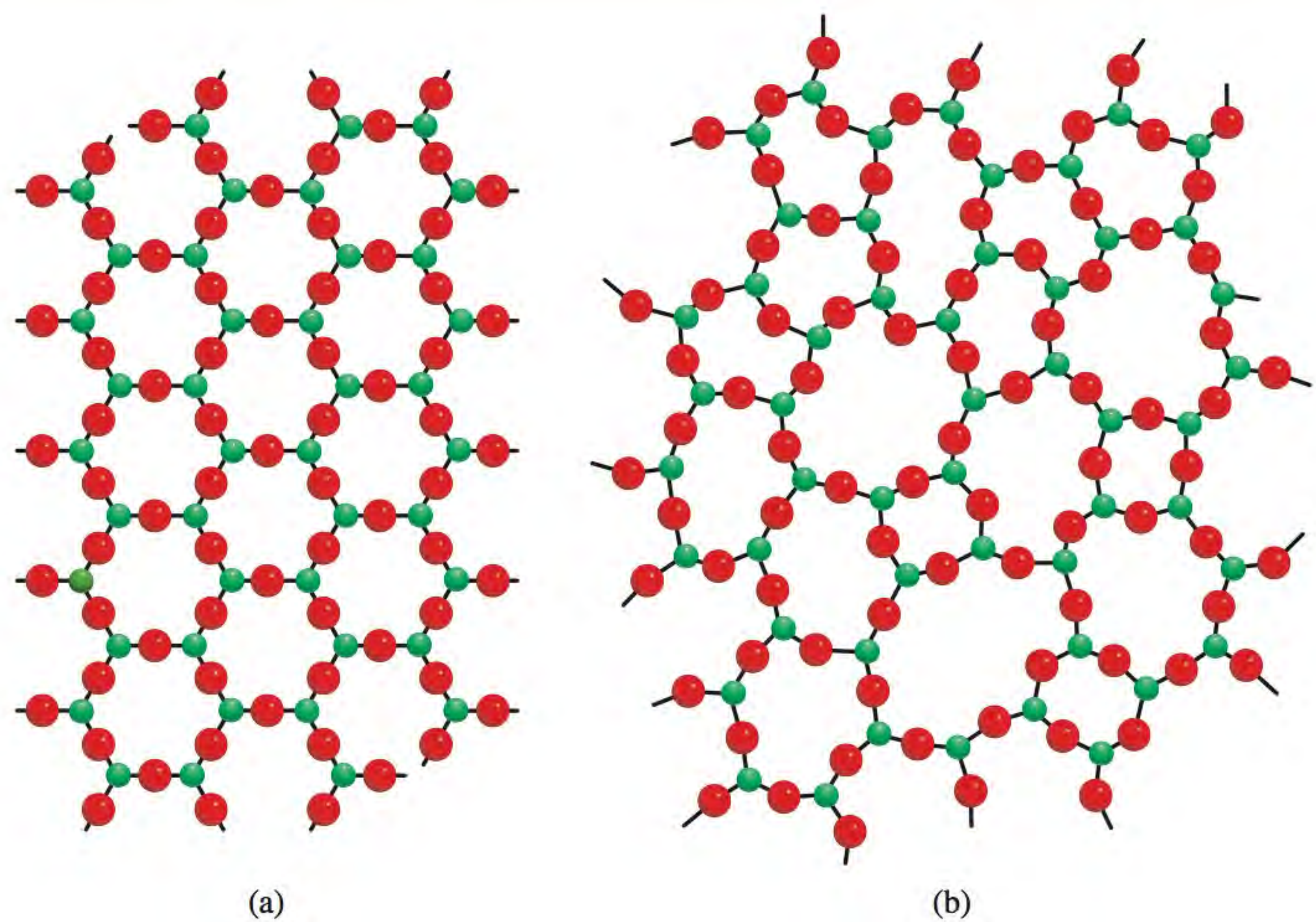



**Figura 11.31** Representação bidimensional de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino. As esferas pequenas representam átomos de silício. Na realidade, a estrutura do quartzo é tridimensional. Cada átomo de Si está ligado tetraedricamente a quatro átomos de O.

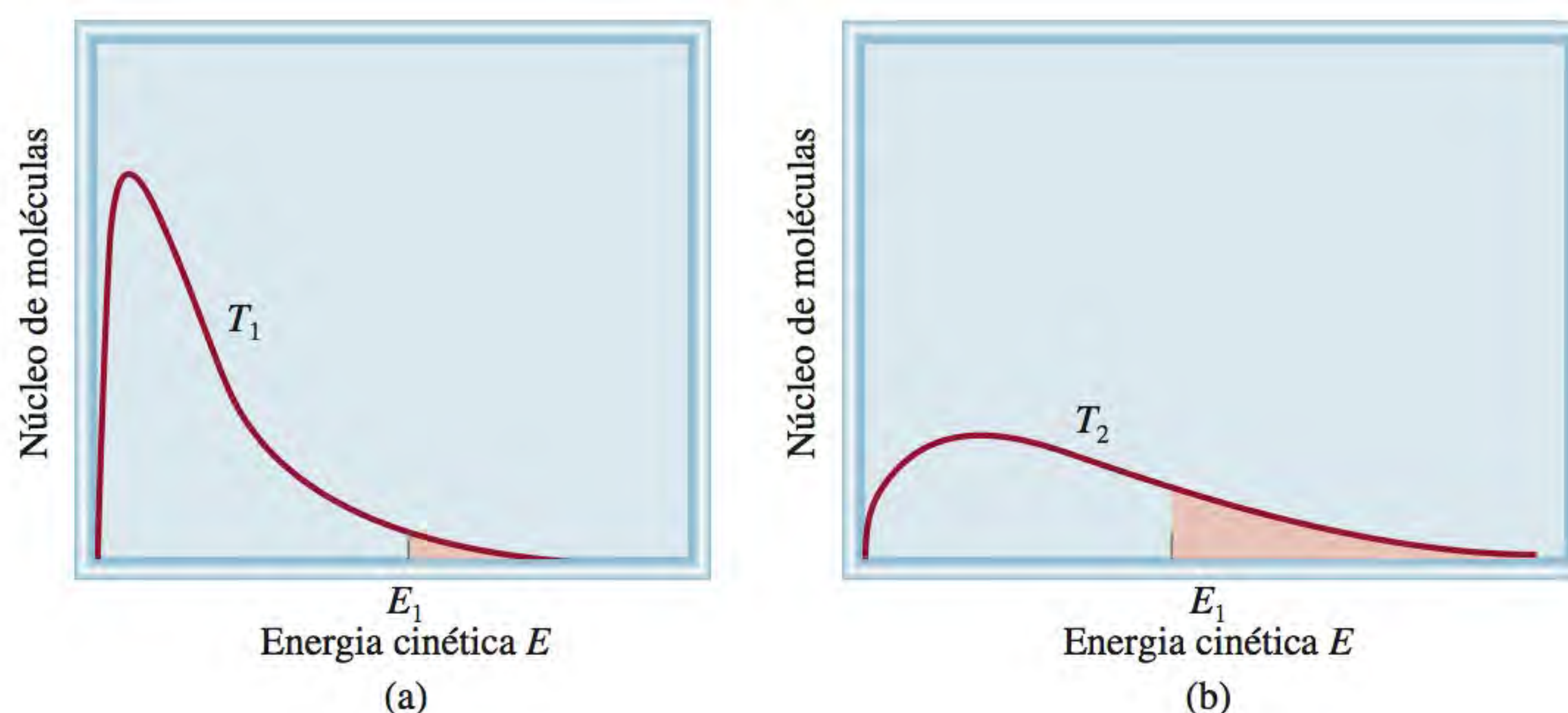
**Tabela 11.5** Composição e propriedades de três tipos de vidros

| Nome | Composição | Propriedades e utilizações |
|---|---|---|
| Vidro de quartzo puro | 100% $SiO_2$ | Baixa expansão térmica, transparente em uma ampla gama de comprimentos de onda. Usado em pesquisas ópticas. |
| Vidro Pyrex | 60-80% $SiO_2$<br>10-25% $B_2O_3$<br>pequena quantidade $Al_2O_3$ | Baixa expansão térmica, transparente ao visível e ao infravermelho, mas não à radiação UV. Usado principalmente em materiais de laboratório e utensílios de cozinha. |
| Vidro sodo-cálcico | 75% $SiO_2$<br>15% $Na_2O$<br>10% CaO, | Facilmente atacado por produtos químicos e sensível aos choques térmicos. Transmite luz visível, mas absorve radiação UV. Usado principalmente em janelas e garrafas. |

A cor do vidro deve-se em grande parte à presença de íons metálicos (na forma de óxidos). Por exemplo, o vidro verde contém óxido de ferro(III), $Fe_2O_3$, ou óxido de cobre(II), CuO; o vidro amarelo contém óxido de urânio(IV), $UO_2$; o vidro azul contém óxidos de cobalto(II) e cobre(II), CoO e CuO; e o vidro vermelho contém pequenas partículas de ouro e cobre. Note que a maior parte dos íons aqui referidos derivam dos metais de transição.

## 11.8 Mudanças de fase

As discussões no Capítulo 5 e neste capítulo forneceram uma visão geral acerca das propriedades dos três estados da matéria: gasoso, líquido e sólido. ***Mudanças de fase***, ou seja, *transformações de uma fase em outra*, acontecem ao fornecer ou retirar energia (geralmente sob a forma de calor) de uma substância. Mudanças de fase são transformações físicas caracterizadas por modificações de ordem molecular; as moléculas no estado sólido possuem a ordem máxima e as da fase gasosa encontram-se em um estado extremamente caótico. Durante o estudo das mudanças de fase, é importante lembrar a relação entre a variação de energia e o aumento ou a diminuição da ordem molecular, o que ajudará a compreender a natureza destas transformações físicas.

**Figura 11.32** Curvas de distribuição de energia cinética para moléculas em um líquido (a) à temperatura $T_1$ e (b) a uma temperatura mais elevada $T_2$. Note que, à temperatura mais elevada, a curva se torna mais achatada. As áreas sombreadas representam o número de moléculas que possuem energia cinética igual ou maior do que um certo valor $E_1$. Quanto mais elevada for a temperatura, maior é o número de moléculas com energia cinética elevada.

## Equilíbrio líquido-vapor

As moléculas em um líquido não estão em uma rede rígida. Embora lhes falte a liberdade total das moléculas gasosas, estas moléculas estão em movimento constante. Como os líquidos são mais densos do que os gases, a velocidade das colisões entre as moléculas é muito mais elevada na fase líquida do que na fase gasosa. Quando as moléculas em um líquido possuem energia suficiente para escapar da superfície, ocorre uma mudança de fase. ***Evaporação***, ou ***vaporização***, *é o processo no qual um líquido é transformado em gás*.

Como a evaporação se relaciona com a temperatura? A Figura 11.32 mostra a distribuição de energia cinética das moléculas em um líquido a duas temperaturas diferentes. Como se observa, quanto mais alta a temperatura, maior é a energia cinética e, assim, mais moléculas evaporam.

### Pressão de vapor

A diferença entre um gás e um vapor é explicada na página 174.

Quando ocorre a evaporação de um líquido, as suas moléculas gasosas exercem uma pressão de vapor. Considere a montagem apresentada na Figura 11.33. Antes de o processo de evaporação começar, os níveis de mercúrio no manômetro são iguais. Assim que algumas moléculas deixam o líquido, estabelece-se uma fase de vapor. A pressão de vapor só é mensurável quando há uma quantidade razoável de vapor. Contudo, o processo de evaporação não continua indefinidamente. A partir de um dado momento, os níveis de mercúrio se estabilizam e não há mais transformações.

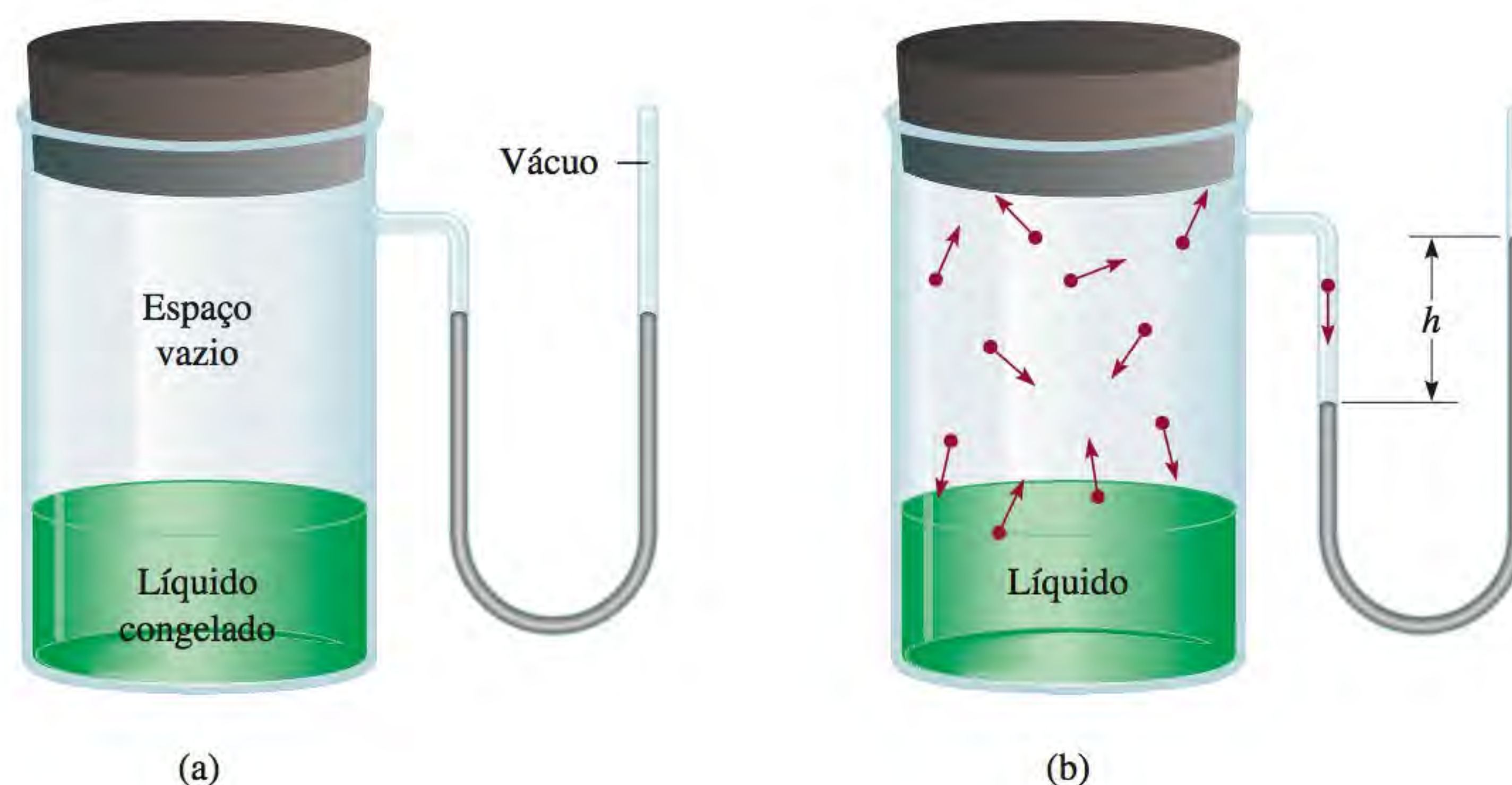



**Figura 11.33** Montagem experimental para medir a pressão de vapor de um líquido. (a) Inicialmente, o líquido está congelado, logo, não há moléculas na fase de vapor. (b) No aquecimento, forma-se uma fase líquida, e a evaporação inicia. No equilíbrio, o número de moléculas que deixa o líquido é igual ao número de moléculas que retorna ao líquido. A diferença entre os níveis de mercúrio (h) representa a pressão de vapor no equilíbrio do líquido a uma determinada temperatura.

O que se passa a nível molecular durante a evaporação? No início, o movimento dá-se apenas em uma direção: as moléculas estão movendo-se do líquido para o espaço vazio. As moléculas rapidamente estabelecem uma fase de vapor no espaço acima do líquido. À medida que a concentração das moléculas na fase de vapor aumenta, algumas moléculas *condensam*, ou seja, voltam à fase líquida. ***Condensação*** é o *processo de mudança da fase gasosa para a fase líquida*, que ocorre quando uma molécula embate na superfície do líquido ficando presa pelas forças intermoleculares nele existentes.

A velocidade de evaporação é constante para qualquer temperatura, e a velocidade de condensação aumenta com o aumento da concentração de moléculas na fase de vapor. Atinge-se o estado de ***equilíbrio dinâmico***, no qual *a velocidade do processo direto é compensada exatamente pela velocidade do processo inverso*, quando as velocidades de condensação e de evaporação se tornam iguais (Figura 11.34). A ***pressão de vapor no equilíbrio*** é definida como a *pressão de vapor medida em condições de equilíbrio dinâmico entre a condensação e a evaporação.* Usa-se muitas vezes o termo simplificado "pressão de vapor" quando se fala da pressão de vapor no equilíbrio de um líquido. Esta prática é aceitável desde que saibamos o significado do termo abreviado.

**A pressão de vapor no equilíbrio é independente da quantidade de líquido, desde que esteja presente algum líquido.**

**Animação**
**Pressão de vapor no equilíbrio**

**Animação**
**Equilíbrio dinâmico**

É importante notar que a pressão de vapor no equilíbrio é a pressão de vapor *máxima* que um líquido exerce a uma dada temperatura e que se trata de uma constante à temperatura constante. (É independente da quantidade de líquido, desde que exista algum líquido.) Da discussão anterior esperamos que a pressão de vapor de um líquido aumente com a temperatura. Na Figura 11.35 são apresentadas curvas de pressão de vapor em função da temperatura para três líquidos diferentes que confirmam essas expectativas.

**Figura 11.34** Comparação das velocidades de evaporação e de condensação à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio à temperatura constante.

## Calor molar de vaporização e ponto de ebulição

O ***calor molar de vaporização*** (***$\Delta H_{vap}$***) é uma medida da força com que as moléculas estão ligadas em um líquido e define-se como *a energia* (normalmente em quilojoules) *necessária para vaporizar 1 mol de um líquido*. O calor molar de vaporização está diretamente relacionado com a intensidade das forças intermoleculares existentes no líquido. Se a atração intermolecular for forte, será necessário muita energia para libertar as moléculas da fase líquida e o calor molar de vaporização será elevado. Estes líquidos também têm uma baixa pressão de vapor.

A discussão anterior prevê que a pressão de vapor de equilíbrio (*P*) de um líquido deve aumentar com a temperatura, conforme mostrado na Figura 11.35.

**Figura 11.35** Aumento da pressão de vapor em função da temperatura para três líquidos. Os pontos de ebulição normais dos líquidos (a 1 atm) estão indicados no eixo horizontal. A forte ligação metálica no mercúrio resulta em uma pressão de vapor muito mais baixa do líquido à temperatura ambiente.

**Tabela 11.6** Calor molar de vaporização para alguns líquidos

| Substância | Ponto de ebulição* (°C) | $\Delta H_{vap}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| Água ($H_2O$) | 100 | 40,79 |
| Argônio (Ar) | −186 | 6,3 |
| Benzeno ($C_6H_6$) | 80,1 | 31,0 |
| Etanol ($C_2H_5OH$) | 78,3 | 39,3 |
| Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) | 34,6 | 26,0 |
| Mercúrio (Hg) | 357 | 59,0 |
| Metano ($CH_4$) | −164 | 9,2 |

* Medido a 1 atm.

A análise deste comportamento revela que a relação quantitativa entre a pressão de vapor $P$ de um líquido e a temperatura absoluta $T$ é dada pela equação de Clausius[6]-Clapeyron[7]

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C \quad (11.2)$$

onde ln é o logaritmo natural, $R$ é a constante dos gases (8,314 J/K × mol) e $C$ é uma constante. A equação de Clausius-Clapeyron tem a forma de uma equação linear $y = mx + b$:

$$\begin{array}{ccccc} \ln P = & \left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R}\right) & \left(\frac{1}{T}\right) & + & C \\ \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow \\ y = & m & x & + & b \end{array}$$

Medindo a pressão de vapor de um líquido a diferentes temperaturas (ver Figura 11.35) e fazendo a representação gráfica de ln $P$ em função de $1/T$, determinamos a inclinação da reta obtida, que é igual a $-\Delta H_{vap}/R$. (Admite-se que $\Delta H_{vap}$ é independente da temperatura.) Este método é utilizado para determinar calores de vaporização (Tabela 11.6). A Figura 11.36 apresenta o gráfico de ln $P$ em função de $1/T$ para a água e para o éter dietílico. Note que a reta referente à água apresenta uma inclinação maior visto que a água tem um valor mais alto de $\Delta H_{vap}$.

Se conhecermos os valores de $\Delta H_{vap}$ e $P$ de um líquido a uma dada temperatura, podemos utilizar a equação de Clausius-Clapeyron para calcular a pressão de vapor do líquido a uma temperatura diferente. Às temperaturas $T_1$ e $T_2$, as pressões de vapor são $P_1$ e $P_2$. A partir da Equação (11.2), escrevemos

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + C \quad (11.3)$$

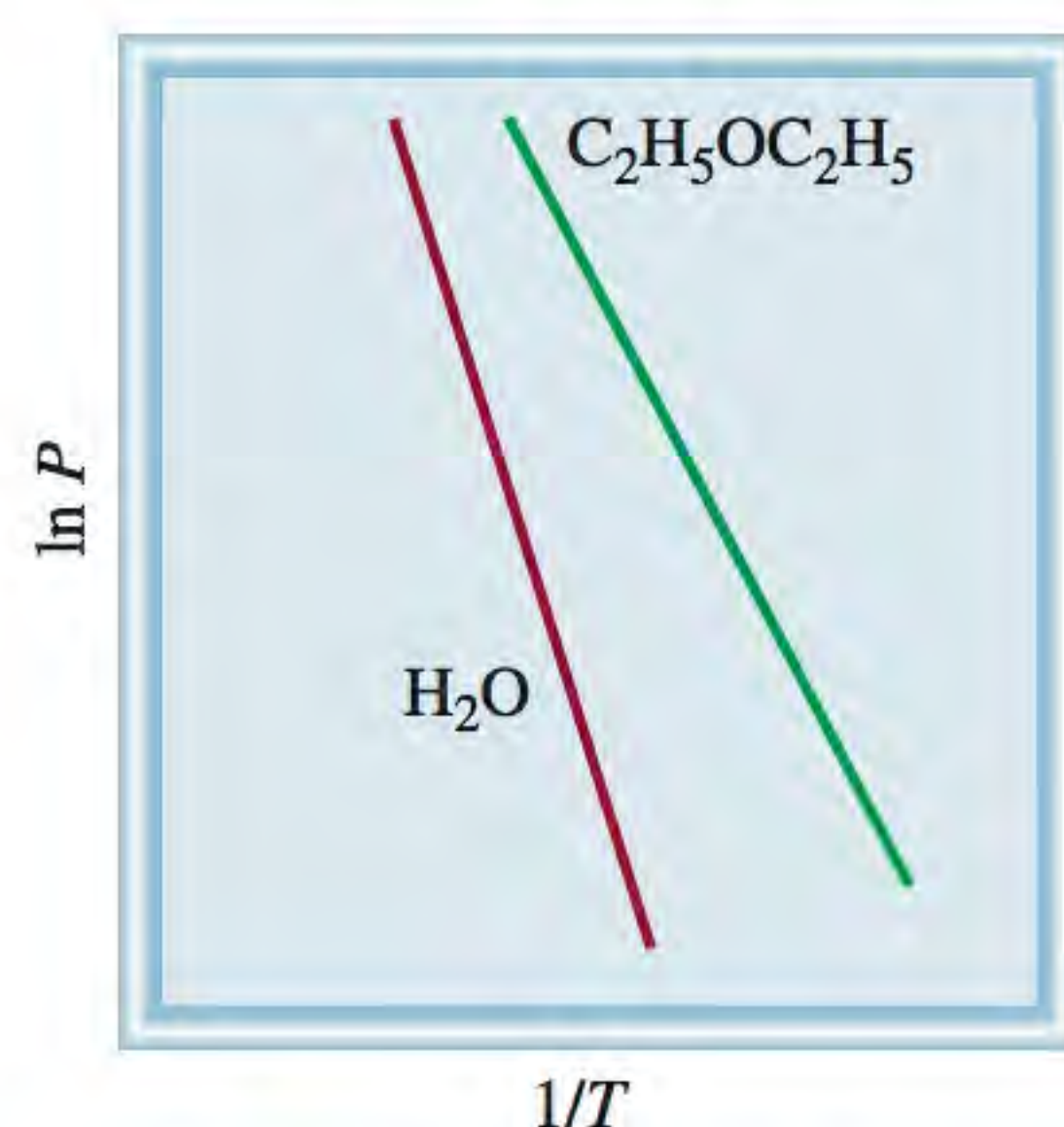
$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + C \quad (11.4)$$



**Figura 11.36** Gráficos de ln $P$ em função de $1/T$ para a água e para o éter dietílico. A inclinação em qualquer um dos casos é dada por $-\Delta H_{vap}/R$.

[6] Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Físico alemão. Clausius trabalhou essencialmente em eletricidade, teoria cinética dos gases e termodinâmica.

[7] Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864). Engenheiro francês. Clapeyron contribuiu para o estudo dos aspectos termodinâmicos das máquinas a vapor.

Subtraindo a Equação (11.4) da Equação (11.3), obtemos

$$\ln P_1 - \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2}\right)$$
$$= \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Então

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

ou

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \quad (11.5)$$

O Exemplo 11.7 ilustra como usar a Equação (11.5).

## Exemplo 11.7

O éter dietílico é um líquido orgânico volátil e altamente inflamável, usado como solvente. A pressão de vapor do éter dietílico é 401 mmHg a 18°C. Calcule a sua pressão de vapor a 32°C.

$C_2H_5OC_2H_5$

***Estratégia*** É fornecida a pressão de vapor do éter dietílico a uma dada temperatura e pede-se para determinar a pressão a outra temperatura. Assim, precisamos da Equação (11.5).

***Resolução*** Pela Tabela 11.6, $\Delta H_{vap}$ = 26,0 kJ/mol. Os dados são

$$P_1 = 401 \text{ mmHg} \qquad P_2 = ?$$
$$T_1 = 18°C = 291 \text{ K} \qquad T_2 = 32°C = 305 \text{ K}$$

Da Equação (11.5), temos

$$\ln \frac{401}{P_2} = \frac{26.000 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}\left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})}\right]$$
$$= -0{,}493$$

Aplicando antilogaritmos a ambos os lados da equação (ver Apêndice 4), obtemos

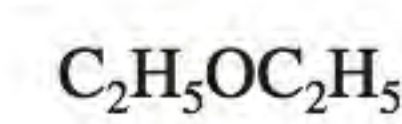
$$\frac{401}{P_2} = e^{-0{,}493} = 0{,}611$$

Então

$$P_2 = 656 \text{ mmHg}$$

***Verificação*** Espera-se que a pressão de vapor tenha um valor maior a uma temperatura mais elevada. Assim, a resposta é aceitável.

Problema semelhante: 11.84.

***Exercício*** A pressão de vapor do etanol é 100 mmHg a 34,9°C. Qual é a sua pressão de vapor a 63,5°C? ($\Delta H_{vap}$ para o etanol é 39,3 kJ/mol.)

Um modo prático de demonstrar a existência do calor molar de vaporização consiste em esfregar nas mãos um álcool, como etanol ($C_2H_5OH$) ou isopropanol ($C_3H_7OH$). Estes álcoois têm um $\Delta H_{vap}$ inferior ao da água, de modo que o calor das mãos é suficiente para aumentar a energia cinética das moléculas de

álcool, causando a sua evaporação. Como resultado da perda de calor, as mãos ficam frias. Este processo é semelhante ao da transpiração, que é um dos modos de manter constante a temperatura do corpo humano. Devido às fortes ligações de hidrogênio na água, é necessária uma quantidade de energia elevada para vaporizar a água presente na transpiração da superfície do corpo. Esta energia é fornecida pelo calor gerado em vários processos metabólicos.

Já vimos que a pressão de vapor de um líquido aumenta com a temperatura. Para cada líquido existe uma temperatura à qual a ebulição tem início. O ***ponto de ebulição*** *é a temperatura à qual a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão exterior.* O ponto de ebulição *normal* de um líquido é igual ao ponto de ebulição quando a pressão externa tem o valor de 1 atm.

No ponto de ebulição, formam-se bolhas dentro do líquido. Quando se forma uma bolha, o líquido que inicialmente ocupava esse espaço é afastado para os lados, obrigando o nível do líquido, dentro do recipiente, a subir. A pressão exercida *sobre* a bolha é essencialmente a pressão atmosférica mais a contribuição da *pressão hidrostática* (isto é, a pressão devido à presença do líquido). A pressão *dentro* da bolha se deve apenas à pressão de vapor do líquido. Quando a pressão de vapor se torna igual à pressão externa, a bolha sobe até a superfície do líquido e rebenta. Se a pressão de vapor dentro da bolha fosse mais baixa do que a pressão exterior, a bolha colapsaria antes de poder subir. Podemos então concluir que o ponto de ebulição de um líquido depende da pressão externa. (Normalmente, ignoramos a pequena contribuição devido à pressão hidrostática.) Por exemplo, a 1 atm, a água ferve a 100°C, mas se a pressão for reduzida a 0,5 atm, a água ferve a apenas 82°C.

Uma vez que o ponto de ebulição é definido em termos da pressão de vapor do líquido, espera-se que o ponto de ebulição esteja relacionado com o calor molar de vaporização: quanto maior for o valor de $\Delta H_{vap}$, maior será o ponto de ebulição. Os dados da Tabela 11.6 confirmam razoavelmente esta previsão. Em última análise, tanto o ponto de ebulição quanto $\Delta H_{vap}$ são determinados pela intensidade das forças intermoleculares. Por exemplo, o argônio (Ar) e o metano ($CH_4$), com forças de dispersão fracas, têm um ponto de ebulição baixo e um pequeno calor molar de vaporização. O éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) tem momento de dipolo e as forças de interação dipolo-dipolo são responsáveis pelos valores razoavelmente elevados do ponto de ebulição e de $\Delta H_{vap}$. Tanto o etanol ($C_2H_5OH$) como a água têm ligações de hidrogênio fortes que explicam os valores elevados dos seus pontos de ebulição e de $\Delta H_{vap}$. O mercúrio é, deste grupo de líquidos, o que apresenta maiores valores de ponto de ebulição e de $\Delta H_{vap}$, o que é justificado pelas fortes ligações metálicas existentes. Um caso interessante é o do benzeno que, sendo não polar, apresenta um ponto de ebulição comparável ao do etanol. O benzeno tem polarizabilidade elevada devido à distribuição dos seus elétrons nos orbitais pi deslocalizados e, por isso, as forças de dispersão entre as moléculas de benzeno podem ser tão ou mais fortes do que as forças dipolo-dipolo e/ou as ligações de hidrogênio.

### Revisão de conceitos

Uma aluna estuda ln $P$ em função de $1/T$ de dois líquidos orgânicos: o metanol ($CH_3OH$) e o éter de dimetílico ($CH_3OCH_3$), conforme mostrado na Figura 11.36. As inclinações são $-2{,}32 \times 10^3$ K e $-4{,}50 \times 10^3$ K, respectivamente. Como ela deverá atribuir valores $\Delta H_{vap}$ a estes dois compostos?

## Temperatura e pressão críticas

O contrário da evaporação é a condensação. Em princípio, é possível provocar a liquefação de um gás por uma de duas técnicas. O resfriamento de uma amos-

(a) (b) (c) (d)

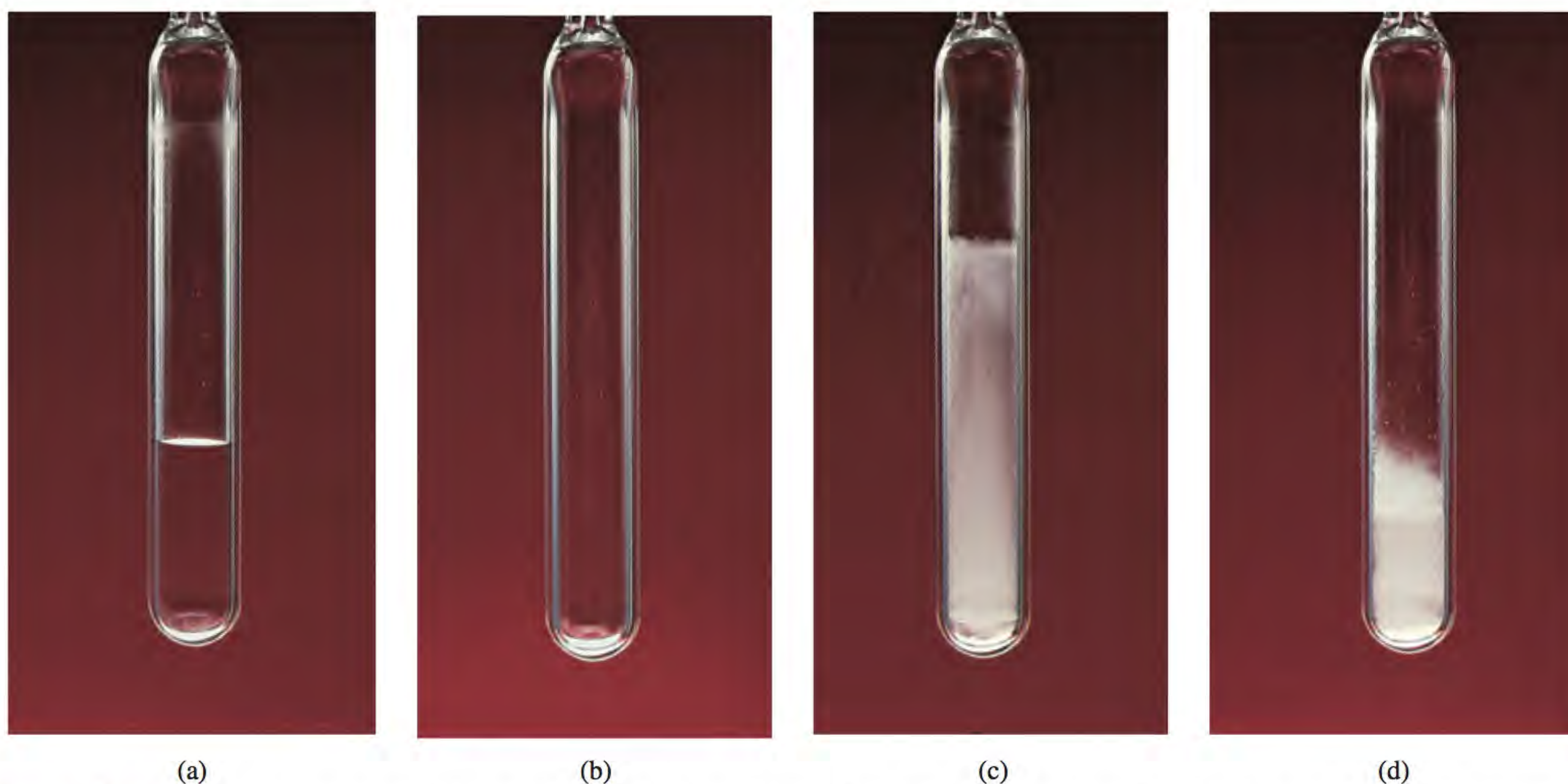



**Figura 11.37** O comportamento crítico do hexafluoreto de enxofre. (a) Abaixo da temperatura crítica, é visível uma fase líquida límpida. (b) Acima da temperatura crítica, a fase líquida desaparece. (c) A substância é resfriada até uma temperatura ligeiramente inferior à sua temperatura crítica. A aparência nublada representa a condensação do vapor. (d) Finalmente reaparece a fase líquida.

tra de gás leva a uma diminuição da energia cinética das suas moléculas, que agregam-se para formar pequenas gotas de líquido. Alternativamente, é possível aplicar pressão ao gás. A compressão provoca uma diminuição da distância média entre as moléculas, de modo que elas ficam ligadas por atrações mútuas. Os processos de liquefação industrial combinam estes dois métodos.

Cada substância tem uma ***temperatura crítica*** **($T_c$)**, *acima da qual a sua forma gasosa não pode ser liquefeita por maior que seja a pressão aplicada.* Esta é também *a temperatura máxima à qual uma substância pode existir como um líquido*. Dito de outra forma, acima da temperatura crítica não existe diferença essencial entre um líquido e um gás – temos simplesmente um fluido. Designa-se por ***pressão crítica*** **($P_c$)** a *pressão mínima que tem de ser aplicada para provocar liquefação à temperatura crítica*. A existência da temperatura crítica pode ser explicada qualitativamente como segue. A atração intermolecular é uma quantidade finita para qualquer substância e independente da temperatura. Abaixo de $T_c$, esta atração é suficientemente forte para manter as moléculas juntas (sob uma pressão apropriada) em um líquido. Acima de $T_c$, o movimento molecular torna-se tão energético que as moléculas podem superar esta atração. A Figura 11.37 mostra o que acontece ao aquecer hexafluoreto de enxofre acima da sua temperatura crítica (45,5°C) e depois ao esfriá-lo abaixo desta temperatura.

As forças intermoleculares são independentes da temperatura; a energia cinética das moléculas aumenta com a temperatura.

A Tabela 11.7 apresenta valores de temperatura e de pressão críticas para várias substâncias. A temperatura crítica de uma substância reflete a intensidade das forças intermoleculares. O benzeno, o etanol, o mercúrio e a água, que têm grandes forças intermoleculares, têm também temperaturas críticas elevadas em comparação com as outras substâncias referidas na tabela.

## Equilíbrio líquido-sólido

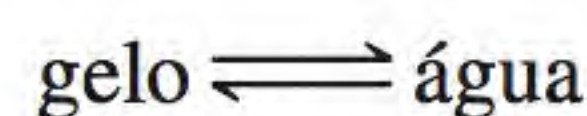
A transformação de um líquido em um sólido é chamada de *congelamento*, e o processo inverso, de *fusão*. O ***ponto de fusão*** *de um sólido ou o* ***ponto de congelamento*** *de um líquido é a temperatura à qual as fases sólida e líquida coexistem em equilíbrio.* O ponto de fusão (ou de congelamento) *normal* de uma

"Fusão" refere-se ao processo de derretimento. Assim, um "fusível" avaria em um circuito elétrico quando uma tira metálica se funde pela ação do calor gerado por uma intensidade de corrente excessivamente alta.

**Tabela 11.7** Temperaturas críticas e pressões críticas de algumas substâncias

| Substância | $T_c$ (°C) | $P_c$ (atm) |
|---|---|---|
| Água ($H_2O$) | 374,4 | 219,5 |
| Amônia ($NH_3$) | 132,4 | 111,5 |
| Argônio (Ar) | −186 | 6,3 |
| Nitrogênio molecular ($N_2$) | −147,1 | 33,5 |
| Benzeno ($C_6H_6$) | 288,9 | 47,9 |
| Dióxido de carbono ($CO_2$) | 31,0 | 73,0 |
| Etanol ($C_2H_5OH$) | 243 | 63,0 |
| Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) | 192,6 | 35,6 |
| Hexafluoreto de enxofre ($SF_6$) | 45,5 | 37,6 |
| Hidrogênio molecular ($H_2$) | −239,9 | 12,8 |
| Mercúrio (Hg) | 1462 | 1036 |
| Metano ($CH_4$) | −83,0 | 45,6 |
| Oxigênio molecular ($O_2$) | −118,8 | 49,7 |

substância é a temperatura à qual uma substância funde (ou solidifica) à pressão de 1 atm. Geralmente omite-se a palavra "normal" quando a pressão é de 1 atm.

O equilíbrio líquido-sólido mais conhecido é o da água e do gelo. A 0°C e 1 atm, o equílibrio dinâmico é representado por

$$\text{gelo} \rightleftharpoons \text{água}$$

Uma ilustração prática deste equilíbrio dinâmico é mostrada com um copo com cubos de gelo. À medida que os cubos de gelo fundem para formar água, parte da água contida entre os cubos de gelo pode congelar, ligando os cubos uns aos outros. Contudo, isto não é um verdadeiro equilíbrio dinâmico porque o copo não é mantido a 0°C; assim, todos os cubos de gelo acabam se fundindo.

A Figura 11.38 mostra como a temperatura de uma substância se altera à medida que vai absorvendo calor da sua vizinhança. Vemos que, à medida que um sólido é aquecido, a sua temperatura aumenta até chegar ao seu ponto de fusão. A esta temperatura, a energia cinética média das moléculas torna-se suficientemente elevada e começa a sobrepor-se às forças intermoleculares que mantêm as moléculas juntas no estado sólido. Começa a transição da fase sólida para a líquida, com a absorção do calor sendo usada para separar cada vez mais moléculas do sólido. É importante notar que, durante esta transição ($A \longrightarrow B$), a energia cinética média das moléculas não se altera, por isso, a temperatura mantém-se constante. Assim que a substância estiver completamente fundida, a absorção adicional de calor aumenta a sua temperatura até que o ponto de ebulição seja alcançado ($B \longrightarrow C$). Neste ponto ocorre a transição da fase líquida para a gasosa ($C \longrightarrow D$), durante a qual o calor absorvido é utilizado para quebrar as forças intermoleculares que mantêm as moléculas na fase líquida; por isso a temperatura mantém-se novamente constante. Depois de completada esta transição, a temperatura do gás continua a aumentar.

Define-se ***calor molar de fusão* ($\Delta H_{fus}$)** como *a energia* (normalmente em quilojoules) *necessária para fundir 1 mol de um sólido*. A Tabela 11.8 mostra os valores do calor molar de fusão para as substâncias referidas na Tabela 11.6. Comparando os dados nas duas tabelas, verifica-se que $\Delta H_{fus}$ é menor do que $\Delta H_{vap}$ para todas as substâncias. Esta constatação está de acordo com o fato de

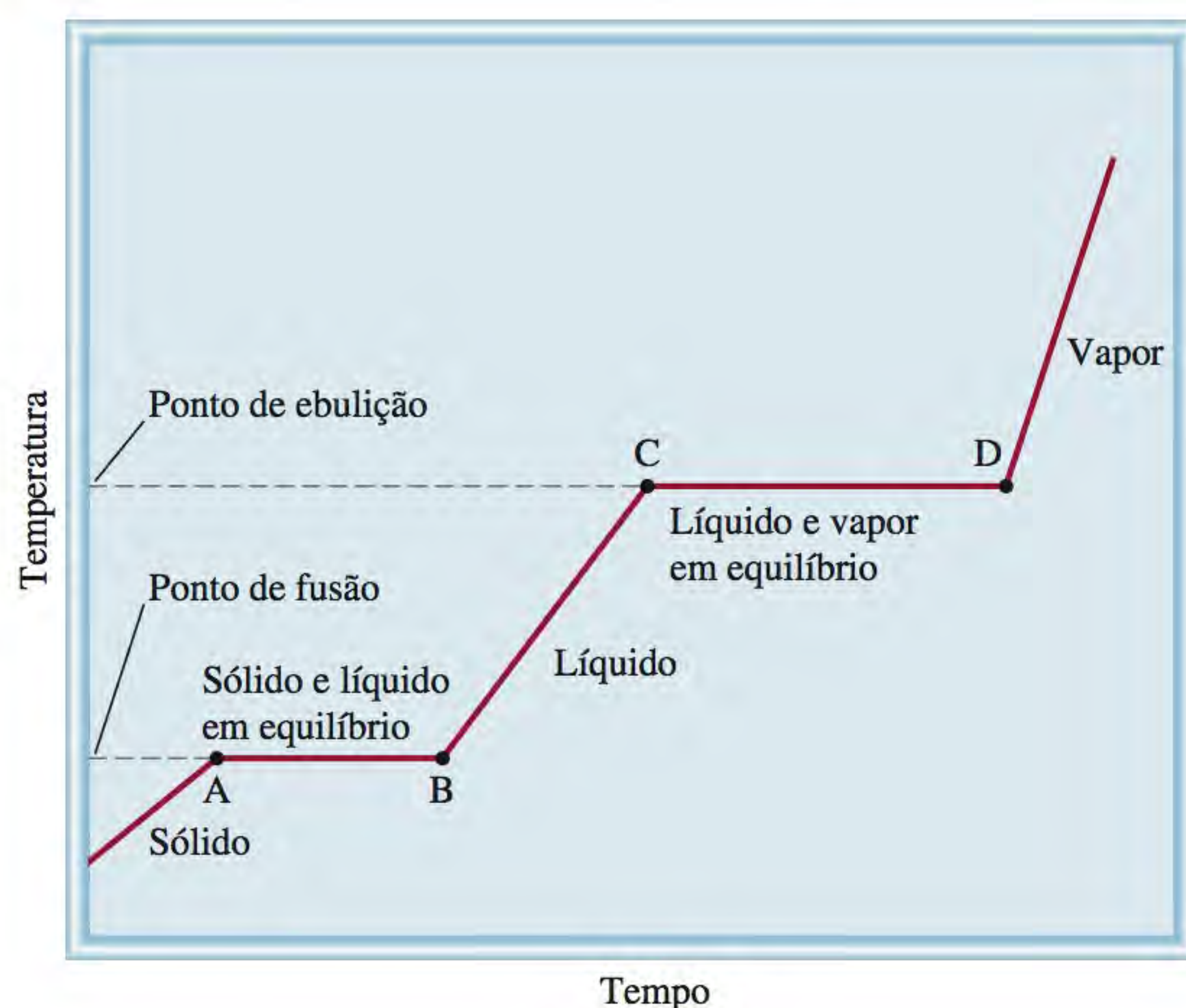



**Figura 11.38** Curva de aquecimento típica para uma substância a partir da sua fase sólida, passando pela fase líquida até a fase gasosa. Como $\Delta H_{fus}$ é menor do que $\Delta H_{vap}$, a substância funde em menos tempo do que leva para entrar em ebulição. Isso explica por que *AB* é menor do que *CD*. A inclinação das linhas de aquecimento do sólido, do líquido e do vapor é determinada pelo calor específico da substância em cada estado físico.

**Tabela 11.8** Calor molar de fusão para algumas substâncias

| Substância | Ponto de fusão* (°C) | $\Delta H_{fus}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| Água ($H_2O$) | 0 | 6,01 |
| Argônio (Ar) | −190 | 1,3 |
| Benzeno ($C_6H_6$) | 5,5 | 10,9 |
| Etanol ($C_2H_5OH$) | −117,3 | 7,61 |
| Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) | −116,2 | 6,90 |
| Mercúrio (Hg) | −39 | 23,4 |
| Metano ($CH_4$) | −183 | 0,84 |

* Medido a 1 atm.

as moléculas no líquido estarem ainda razoavelmente próximas umas das outras, de modo que é necessária alguma energia para provocar o rearranjo de sólido para líquido. Por outro lado, quando se dá a evaporação do líquido, as moléculas ficam completamente separadas, sendo necessária uma quantidade de energia muito maior para vencer as forças atrativas existentes no líquido.

Como seria de se esperar, o *resfriamento* de uma substância tem o efeito contrário ao do aquecimento. Se retirarmos calor de uma amostra de gás a uma velocidade constante, a sua temperatura diminui. À medida que o líquido se forma, o sistema libera calor, uma vez que a sua energia potencial está diminuindo. Por esta razão, a temperatura do sistema permanece constante durante o período de condensação (D $\longrightarrow$ C). Após todo o vapor ter condensado, a temperatura do líquido começa a diminuir. O resfriamento contínuo do líquido conduz finalmente à solidificação (B $\longrightarrow$ A).

O fenômeno conhecido como ***super-resfriamento*** está relacionado com o fato *de o líquido poder ser resfriado temporariamente a uma temperatura abaixo do seu ponto de congelamento*. Esta situação ocorre quando o calor é retirado do líquido tão rapidamente que as moléculas não têm tempo de se organizar na estrutura ordenada de um sólido. Um líquido super-resfriado é instável; uma ligeira agitação ou a adição de um pequeno cristal “semente” da mesma substância leva-o a solidificar rapidamente.

## Equilíbrio sólido-vapor

Os sólidos também sofrem evaporação e, portanto, também têm uma pressão de vapor. Considere o seguinte equilíbrio dinâmico:

$$\text{sólido} \rightleftharpoons \text{vapor}$$

Iodo sólido em equilíbrio com o seu vapor.

Designa-se por ***sublimação*** *o processo pelo qual as moléculas vão diretamente da fase sólida para a fase de vapor*. ***Deposição*** é o processo inverso, isto é, *as moléculas transitam do vapor para o sólido diretamente*. O naftaleno, a substância usada para fazer as bolas de naftalina, tem uma pressão de vapor (de equilíbrio) razoavelmente elevada para um sólido (1 mmHg a 53°C); por isso, o seu vapor acre rapidamente penetra em um espaço fechado. O iodo também sublima. Acima da temperatura ambiente, a cor violeta dos vapores de iodo é facilmente visualizada em um recipiente fechado.

Em virtude de as moléculas do sólido estarem mais fortemente ligadas, a sua pressão de vapor é em geral muito menor do que a do líquido correspondente. O ***calor molar de sublimação*** (**$\Delta H_{sub}$**) de uma substância *é a energia* (normalmente em quilojoules) *necessária para sublimar um mol de um sólido.* O seu valor é igual à soma dos calores molares de fusão e de vaporização:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \qquad (11.6)$$

A Equação (11.6) é um exemplo da aplicação da lei de Hess (ver Seção 6.6). A entalpia, ou variação de calor, no processo global é a mesma, quer a substância passe diretamente da forma sólida para a de vapor, quer passe primeiro de sólido para líquido e depois para vapor. Note que a Equação (11.6) só é válida no caso de todas as mudanças de fase ocorrerem à *mesma* temperatura. Caso contrário, a equação só pode ser usada como uma aproximação.

A Figura 11.39 resume os tipos de mudança de fase discutidos nesta seção.

Ao aquecer uma substância, a sua temperatura aumentará e finalmente ocorrerá uma transição de fase. Para calcular a variação da energia total para esse processo, todos os passos devem ser considerados, conforme mostra o Exemplo 11.8.

Gás
Líquido
Sólido
Temperatura
Sublimação
Vaporização
Condensação
Fusão
Congelamento
Deposição

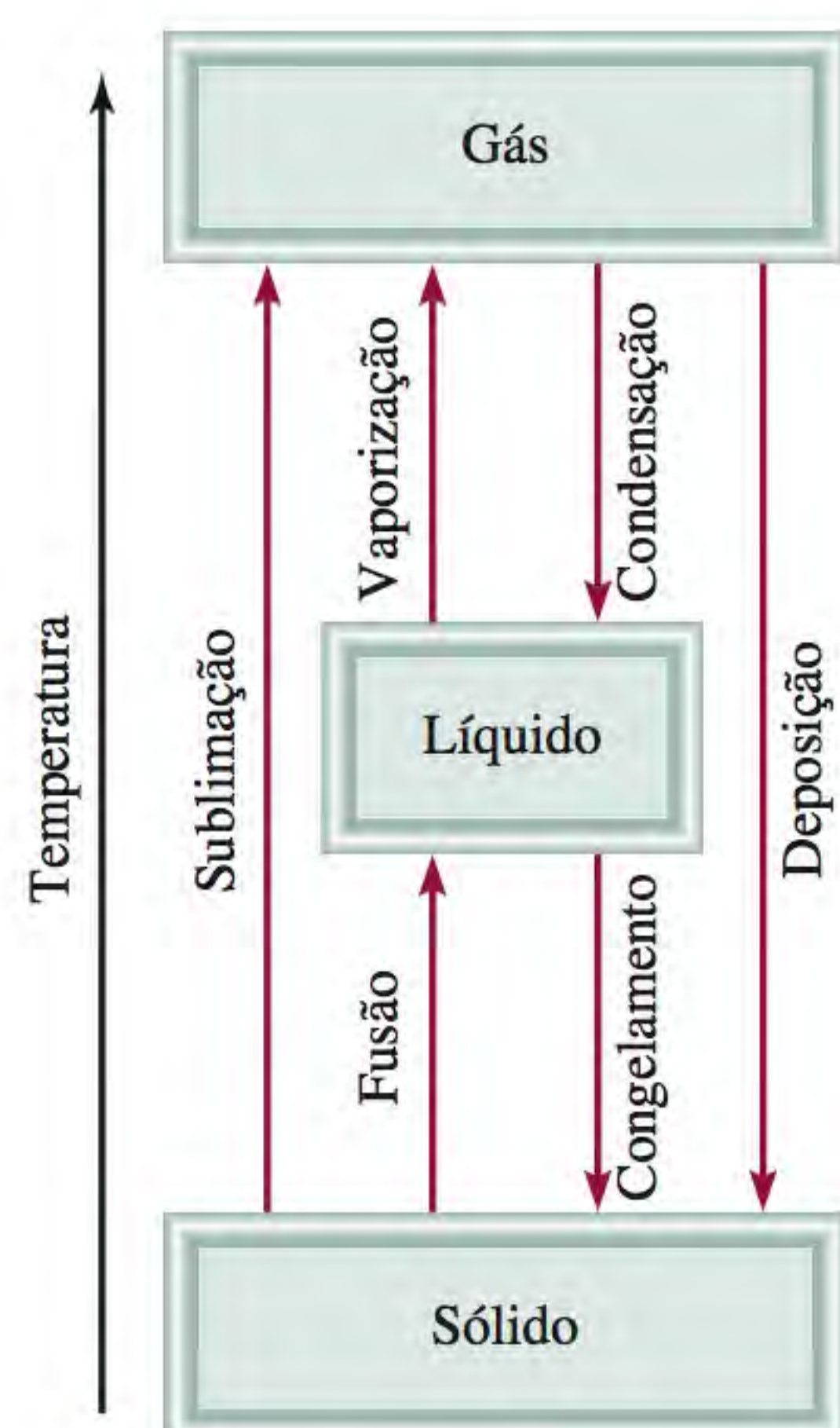



**Figura 11.39** As várias mudanças de fase que uma substância pode sofrer.

## Exemplo 11.8

Calcule a quantidade de energia (em quilojoules) necessária para aquecer 346 g de água líquida de 0 a 182°C. Suponha o valor de 4,184 J/g · °C para o calor específico da água em toda a gama líquida e o valor de 1,99 J/g · °C para o calor específico do vapor de água.

***Estratégia*** A variação de calor ($q$) de cada etapa é dada por $q = ms\Delta t$ (ver p. 247), em que $m$ é a massa de água, $s$ é o calor específico e $\Delta t$ é a variação de temperatura. Se ocorrer uma mudança de fase, como a vaporização, então $q$ é dado por $n\Delta H_{vap}$, onde $n$ é o número de mols de água.

***Resolução*** O cálculo pode ser separado em três passos.

*Passo 1: Aquecimento da água de 0 a 100°C*

Usando a Equação (6.12), escrevemos

$$\begin{aligned} q_1 &= ms\Delta t \\ &= (346\ \text{g})(4{,}184\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= 1{,}45 \times 10^5\ \text{J} \\ &= 145\ \text{kJ} \end{aligned}$$

*Passo 2:* *Evaporação de 346 g de água a 100°C (uma mudança de fase)*
Na Tabela 11.6 vemos que, para a água, $\Delta H_{vap}$ = 40,79 kJ/mol, então

$$q_2 = 346 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} \times \frac{40{,}79 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2O}$$
$$= 783 \text{ kJ}$$

*Passo 3:* *Aquecimento do vapor de água de 100 a 182°C*

$$\begin{aligned} q_3 &= ms\Delta t \\ &= (346 \text{ g})(1{,}99 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(182^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) \\ &= 5{,}65 \times 10^4 \text{ J} \\ &= 56{,}5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

A energia total requerida é dada por

$$\begin{aligned} q_{total} &= q_1 + q_2 + q_3 \\ &= 145 \text{ kJ} + 783 \text{ kJ} + 56{,}5 \text{ kJ} \\ &= 985 \text{ kJ} \end{aligned}$$

***Verificação*** Todos os valores de *qs* têm sinal positivo, o que concorda com o fato de que há absorção de calor para elevar a temperatura de 0 a 182°C. Também, conforme esperado, muito mais calor será absorvido durante a transição de fase.

Problema semelhante: 11.76.

***Exercício*** Calcule o calor liberado quando 68,0 g de vapor de água a 124°C passam ao estado líquido a 45°C.

## 11.9 Diagramas de fases

Animação
Diagramas de fase e os estados da matéria

A melhor forma de representar as relações gerais entre as fases sólida, líquida e vapor é por meio de um único gráfico conhecido como diagrama de fases. Um ***diagrama de fases*** *resume as condições para as quais uma substância existe no estado sólido, líquido ou gasoso*. Nesta seção, vamos discutir brevemente os diagramas de fases da água e do dióxido de carbono.

### Água

A Figura 11.40 (a) mostra o diagrama de fases da água. O gráfico está dividido em três regiões, cada uma das quais representa uma fase pura. A linha de separação de quaisquer duas regiões indica as condições em que estas duas fases podem coexistir em equilíbrio. Por exemplo, a curva entre as fases líquida e de vapor mostra a variação da pressão de vapor com a temperatura. (Compare esta curva com a Figura 11.35.) As outras duas curvas indicam as condições de equilíbrio entre o gelo e a água líquida e entre o gelo e o vapor de água. (Note que a linha de separação sólido-líquido apresenta uma inclinação negativa.) O ponto de encontro das três curvas é chamado de ***ponto triplo*** e *representa as condições únicas para as quais as três fases podem estar em equilíbrio entre si*. Para a água, este ponto fica a 0,01°C e 0,006 atm.

A inclinação negativa da linha de separação sólido-líquido se deve ao fato de o volume molar do gelo ser maior do que o da água líquida; portanto, a água é mais densa que o gelo. Um aumento na pressão favorece a fase líquida.

Os diagramas de fases permitem fazer previsões sobre como os pontos de fusão e de ebulição de uma substância variam com a variação da pressão exterior, bem como antecipar em que sentido se dão as mudanças de fase quando há alterações da temperatura e da pressão. Os pontos de fusão e de ebulição normais da água, medidos a 1 atm, são 0°C e 100°C, respectivamente. O que aconteceria se a fusão ou a ebulição se dessem em outra pressão? A Figura 11.40 (b)

Figura 11.40 (a) Diagrama de fases da água. Cada linha contínua que separa duas fases especifica as condições de pressão e temperatura sob as quais as duas fases podem coexistir em equilíbrio. O ponto no qual as três fases podem existir em equilíbrio (0,006 atm e 0,01°C) chama-se de ponto triplo. (b) Este diagrama de fases indica que um aumento de pressão diminui o ponto de fusão do gelo e que um aumento da pressão sobre a água líquida eleva o seu ponto de ebulição.

mostra que um aumento de pressão acima de 1 atm elevaria o ponto de ebulição e diminuiria o ponto de fusão. Uma diminuição na pressão baixaria o ponto de ebulição e aumentaria o ponto de fusão.

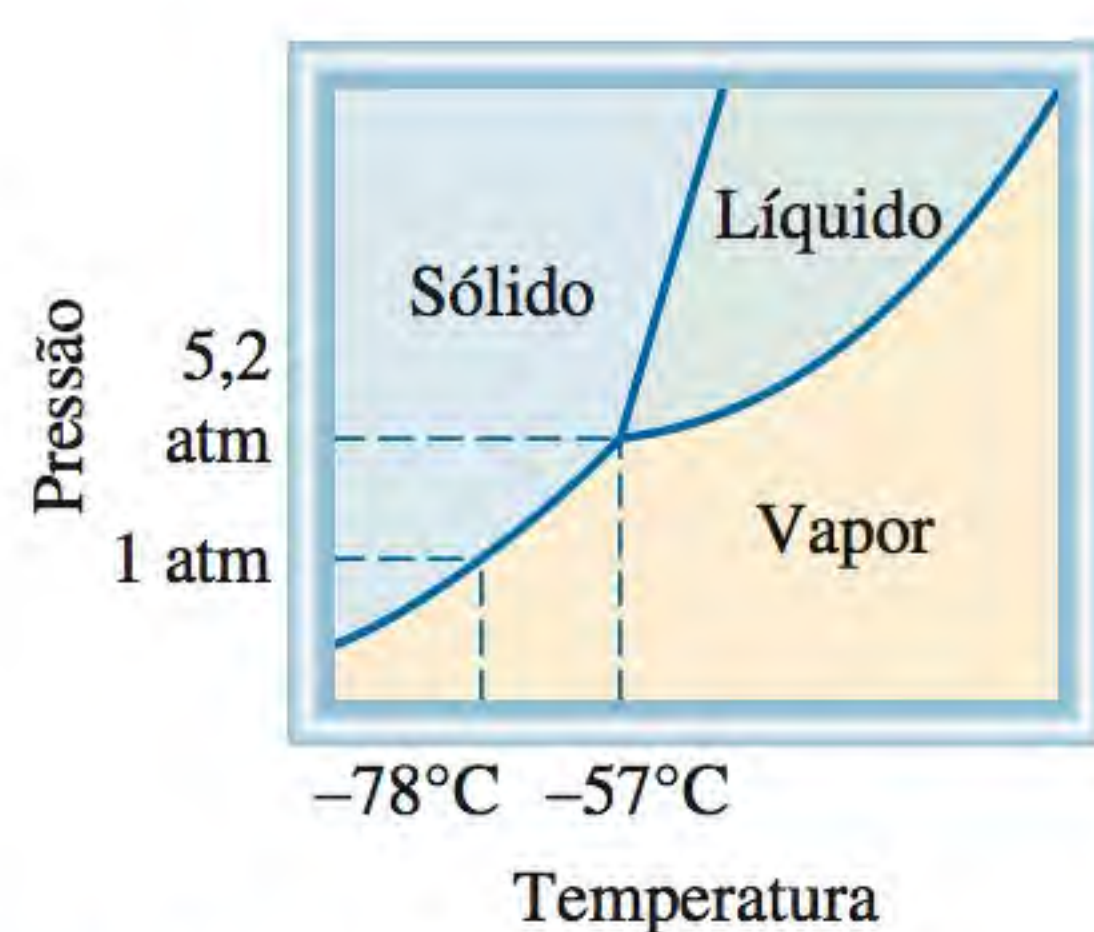



Figura 11.41 Diagrama de fases do dióxido de carbono. Note que a linha de equilíbrio sólido-líquido tem uma inclinação positiva. A fase líquida não é estável abaixo de 5,2 atm, de modo que apenas as fases sólida e de vapor podem existir nas condições atmosféricas.

## Dióxido de carbono

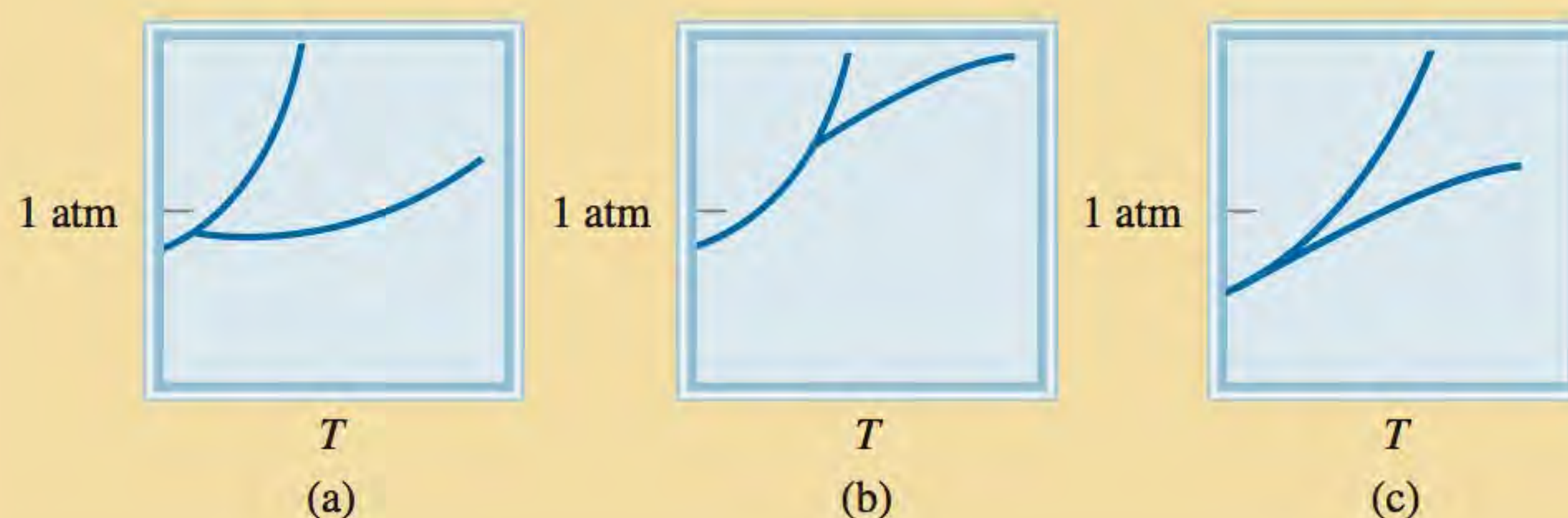
O diagrama de fases do dióxido de carbono (Figura 11.41) é, de modo geral, semelhante ao da água, com uma exceção muito importante – a inclinação da curva entre o sólido e o líquido é positiva. Na verdade, isso acontece para quase todas as outras substâncias. A água comporta-se de maneira diferente porque o gelo é *menos* denso do que a água líquida. O ponto triplo do dióxido de carbono ocorre a 5,2 atm e a −57°C.

Devemos fazer uma observação importante com relação ao diagrama de fases da Figura 11.41. Como se pode ver, toda a fase líquida fica situada acima da pressão atmosférica; portanto, o dióxido de carbono não pode fundir a 1 atm. Em vez de fundir, o $CO_2$ sólido sublima quando é aquecido a −78°C a 1 atm. De fato, ele é chamado de gelo seco porque tem o aspecto de gelo e *não funde* (Figura 11.42). Como consequência desta propriedade, o gelo seco é útil como refrigerante.

### Revisão de conceitos

Que diagrama de fases corresponde a uma substância que sublimará em vez de fundir quando é aquecida a 1 atm?

(a) (b) (c)

QUÍMICA EM AÇÃO

## Cozimento de um ovo no topo de uma montanha, panelas de pressão e patinação no gelo

O equilíbrio de fases é afetado pela pressão externa. Os pontos de ebulição e de congelamento da água podem desviar-se de forma considerável de 100°C e 0°C, respectivamente, dependendo das condições atmosféricas.

### Cozimento de um ovo no topo de uma montanha

Suponha que você acabou de escalar o Pico Pike, no Colorado. Para recuperar as forças após este intenso trabalho, você decidiu cozinhar um ovo e comê-lo. Para sua grande surpresa, a água parece ferver mais depressa do que o habitual, mas o ovo não cozinhou depois de ter ficado 10 minutos na água fervendo. Um pouco de conhecimento sobre equilíbrio de fases poderia ter evitado o seu desapontamento ao abrir um ovo cru (especialmente se fosse o único ovo que você tivesse levado). O topo do Pico Pike está situado a 4.200 m acima do nível do mar. A esta altitude, a pressão atmosférica é de cerca de 0,6 atm. A partir da Figura 11.40 (b), verificamos que o ponto de ebulição da água diminui com a diminuição da pressão, de modo que, à baixa pressão, a água deverá ferver a cerca de 86°C. Contudo, não é a fervura a responsável pelo cozimento, mas sim a quantidade de calor que o ovo absorve e que é proporcional à temperatura da água. Por esta razão, o ovo levaria muito mais tempo para cozinhar completamente, talvez cerca de 30 minutos.

### Panelas de pressão

O efeito da pressão no ponto de ebulição também explica por que as panelas de pressão poupam tempo na cozinha. Uma panela de pressão é um recipiente hermeticamente fechado que permite a saída de vapor apenas quando a pressão exceder um certo valor. A pressão acima da água na panela é a soma da pressão atmosférica com a pressão de vapor. Em consequência, a água na panela de pressão ferve acima dos 100°C e os alimentos ficam mais quentes e cozinham mais depressa.

### Patinação no gelo

Voltemos agora ao equilíbrio gelo-água. A inclinação negativa da curva sólido-líquido significa que o ponto de fusão do gelo diminui com o aumento da pressão exterior, conforme mostrado na Figura 11.40 (b). Este fenômeno possibilita a patinação no gelo. Em virtude de os patins terem apoios muito finos, uma pessoa com 60 kg de peso exerce uma pressão no gelo equivalente a 500 atm. (Lembre-se de que a pressão é definida como força por unidade de área.) Consequentemente, a uma temperatura abaixo de 0°C, o gelo debaixo dos patins funde e o filme de água que se forma debaixo do apoio facilita o movimento do patinador sobre o gelo. Os cálculos mostram que o ponto de fusão do gelo diminui em $7,4 \times 10^{-3}$ °C quando a pressão aumenta em 1 atm. Assim, quando a pressão exercida sobre o gelo pelo patinador for de 500 atm, o ponto de fusão desce para $-(500 \times 7,4 \times 10^{-3})$, ou $-3,7$°C. Na verdade, a patinação ao ar livre é possível mesmo que a temperatura fique abaixo de $-20$°C porque o atrito entre as lâminas e o gelo ajuda a fundir o gelo.

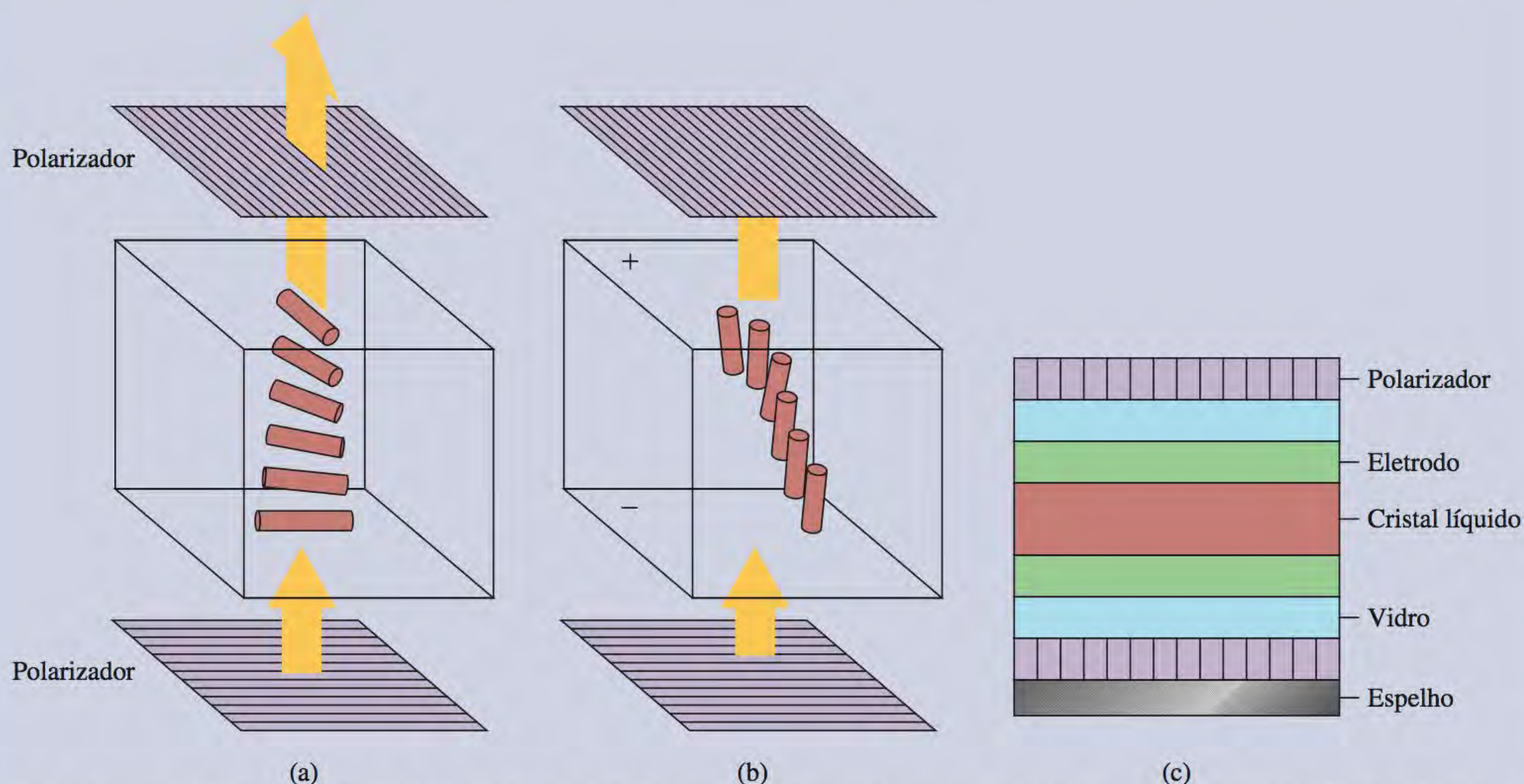
A pressão exercida pelo patinador sobre o gelo baixa o seu ponto de fusão e o filme de água que se forma debaixo das lâminas atua como lubrificante entre os patins e o gelo.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Cristais líquidos

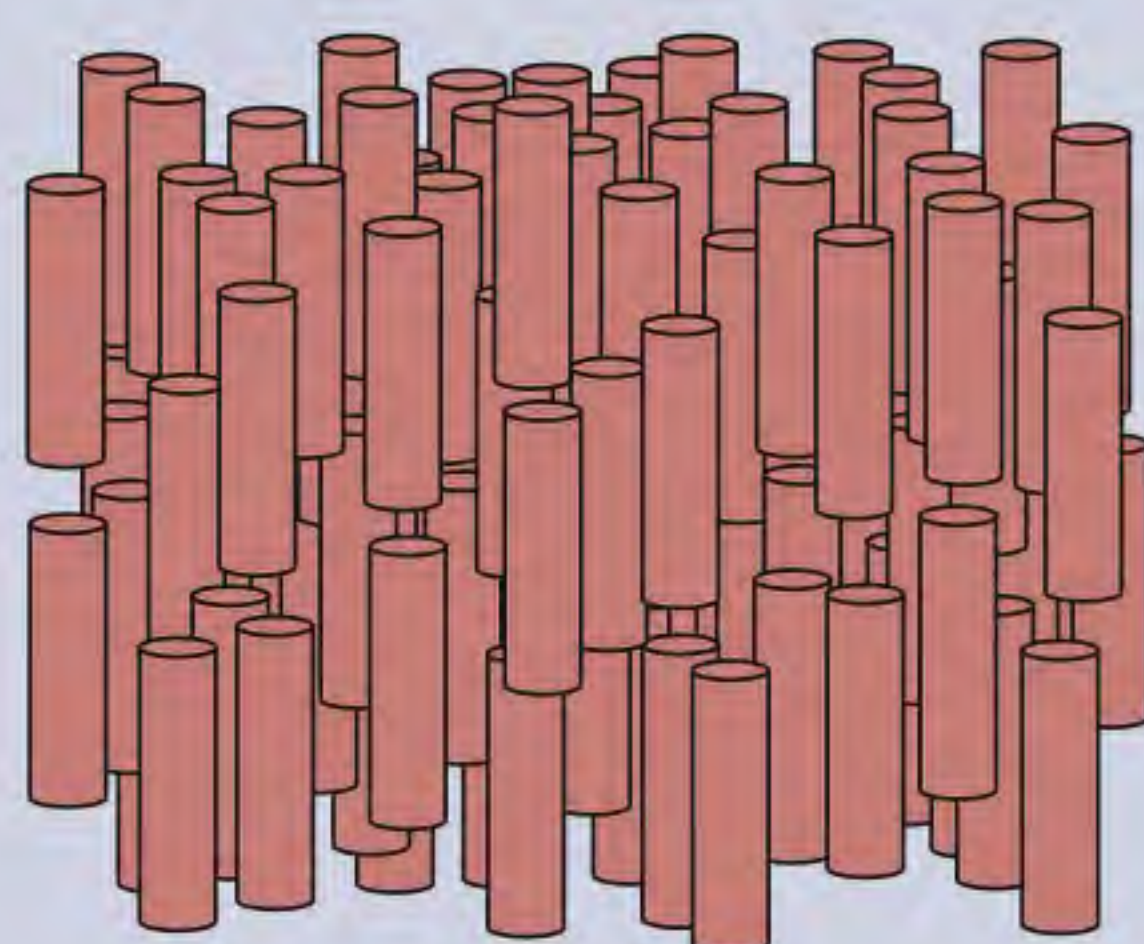
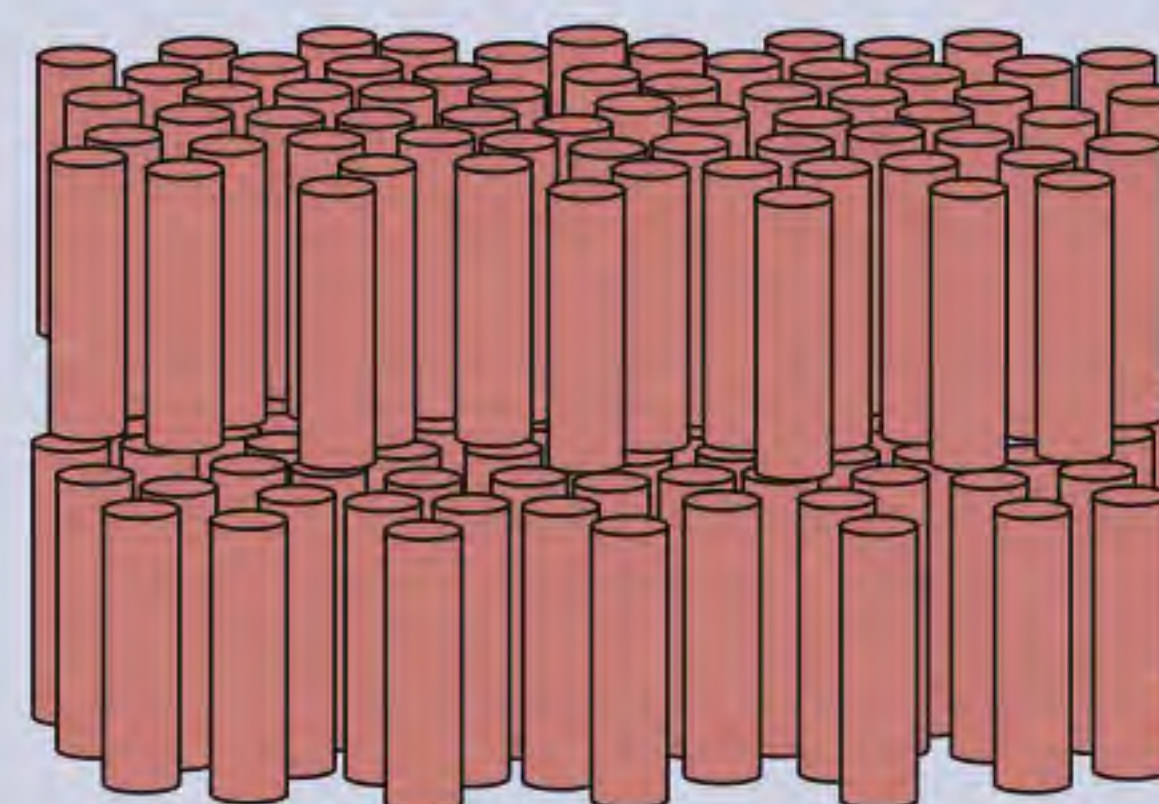
Há uma nítida diferença entre o elevado estado de ordenação de um sólido cristalino e o arranjo molecular aleatório nos líquidos. O gelo cristalino e a água líquida, por exemplo, diferem precisamente neste ponto. Contudo, existe uma classe de substâncias cuja tendência para a formação de um arranjo ordenado é tão grande que a sua fusão origina a formação de um líquido leitoso, chamado de *estado paracristalino*, com propriedades características dos cristais. A altas temperaturas, este fluido leitoso transforma-se nitidamente em um líquido transparente e tem um comportamento de um líquido comum. Estas substâncias são conhecidas como *cristais líquidos*.

As moléculas que apresentam cristalinidade líquida são compridas e razoavelmente rígidas. Uma classe importante de cristais líquidos é chamada de cristais líquidos termotrópicos, que surgem por aquecimento da sua forma sólida. Estes cristais existem em duas estruturas, sendo designados como nemáticos e esméticos. Nos cristais líquidos esméticos, as moléculas longas em forma de bastão estão compactadas perpendicularmente em camadas umas sobre as outras. Estas camadas são livres para deslizar umas sobre as outras, o que confere às substâncias propriedades mecânicas idênticas às de um sólido bidimensional. Os cristais nemáticos possuem menor ordenação. Embora nas estruturas nemáticas as moléculas das cadeias longas estejam alinhadas paralelamente umas às outras, elas não se encontram separadas em camadas.

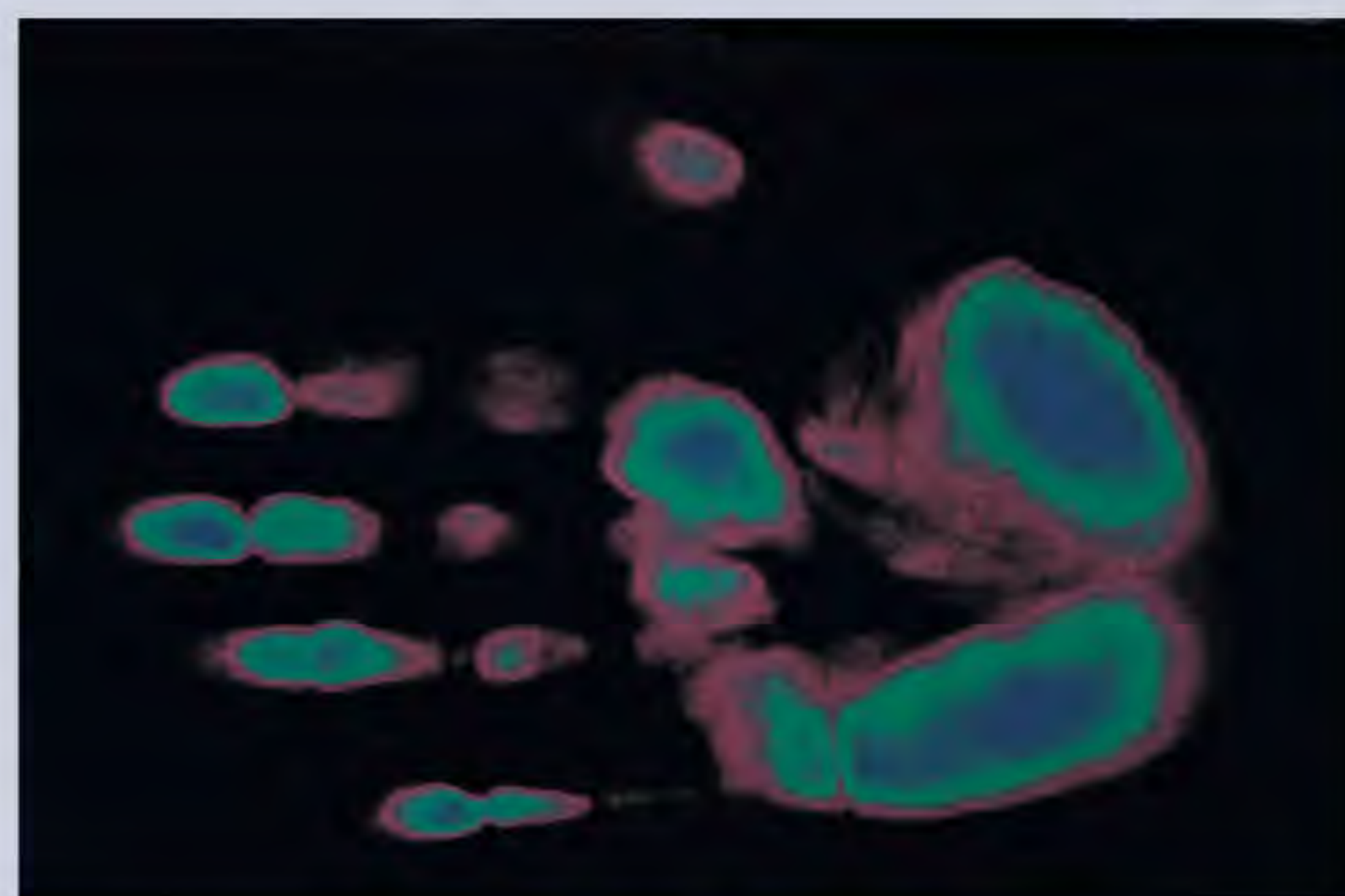
Os cristais líquidos termotrópicos têm diversas aplicações científicas, tecnológicas e medicinais. Os conhecidos painéis eletrônicos dos relógios e das calculadoras têm como base as propriedades destas substâncias. A produção do cristal com estas propriedades é feita colocando-se uma camada fina de um cristal nemático entre duas placas transparentes de óxido de estanho ($SnO_2$) orienta as moléculas de 90° em relação às outras. Deste modo, as moléculas ficam "torcidas" no cristal líquido. Nas condições apropriadas, este conjunto de moléculas "torcidas" rodam o plano de polarização de 90° e permitem a passagem da luz através dos dois polarizadores (orientados a 90° um do outro). Quando um campo elétrico é aplicado, as células nemáticas sofrem um movimento de tor-



Um dispositivo de cristal líquido (LCD, do inglês "liquid crystal display") usando cristais líquidos nemáticos. As moléculas em contato com o topo e o fundo das superfícies da célula alinham-se em ângulos retos umas em relação às outras. (a) A amplitude da torção na orientação molecular entre as superfícies é ajustada à rotação do plano da luz polarizada de 90°, permitindo a sua passagem pelo polarizador superior. Consequentemente, a célula aparece transparente. (b) Quando o campo elétrico é aplicado, as moléculas orientam-se na direção do campo, o plano de luz polarizada não consegue atravessar o polarizador superior, e a célula aparece preta. (c) Uma seção de um LCD como os utilizados em relógios e calculadoras.

ção (uma rotação) que as obriga a um alinhamento ao longo da direção do campo. Deste modo, a luz polarizada incidente não consegue passar através do polarizador superior. Em relógios e calculadoras, coloca-se um espelho por baixo do polarizador inferior. Na ausência de campo elétrico, a luz refletida passa através de ambos os polarizadores e a parte superior da célula fica transparente. Voltando a aplicar o campo elétrico, a luz que incide de cima não consegue passar através do polarizador inferior a fim de chegar ao refletor, e a célula fica escura. Geralmente são aplicados apenas alguns volts em uma camada nemática com cerca de 10 $\mu$m de espessura (1 $\mu$m = $10^{-6}$ m). Quando o campo elétrico é aplicado e retirado para um conjunto de moléculas, o tempo de resposta das moléculas para o alinhamento e a relaxação é da ordem dos milissegundos (1 ms = $10^{-3}$ s).

Outro tipo de cristais líquidos termotrópicos são os cristais líquidos colestéricos. A cor destes cristais varia com a temperatura, por isso, são utilizados como termômetros de grande sensibilidade. Em metalurgia, estes cristais são empregados para detectar tensão de metais, fontes de calor e correntes de condução. A temperatura de locais específicos do corpo pode ser determinada com o auxílio destes cristais líquidos. Esta técnica é uma ferramenta muito importante de diagnóstico no tratamento de infecções e desenvolvimento de tumores (por exemplo, tumores mamários). Os tumores e as infecções localizadas aumentam a velocidade metabólica e, como consequência, a temperatura dos tecidos infectados, de modo que um filme fino de cristais líquidos, ao mudar de cor com as variações de temperatura do corpo, ajuda o médico no exame de infecções ou tumores.

Nemático

Esmético

Alinhamento das moléculas nos dois tipos de cristais líquidos. Os cristais líquidos nemáticos comportam-se como um sólido unidimensional, e os cristais líquidos esméticos, como sólidos bidimensionais.

CALENDAR
9:49
HOUR MONTH
MIN SEC DATE
LIGHT

Um termograma de cristal líquido. A cor vermelha representa a temperatura mais alta, e a cor azul, a temperatura mais baixa.

## Equações-chave

$2d \text{ sen } \theta = n\lambda$ (11.1) Equação de Bragg para o cálculo das distâncias entre planos de átomos em uma rede cristalina.

$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$ (11.2) Equação de Clausius-Clapeyron para determinar o valor de $\Delta H_{vap}$ de um líquido.

$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$ (11.5) Para determinar $\Delta H_{vap}$, pressão de vapor ou ponto de ebulição de um líquido.

$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$ (11.6) Aplicação da Lei de Hess.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Todas as substâncias existem em um dos três estados: gasoso, líquido ou sólido. A principal diferença entre os estados condensado e gasoso é a distância entre as moléculas.
2. As forças intermoleculares atuam entre moléculas ou entre moléculas e íons. Em geral, estas forças são muito mais fracas do que as forças de ligação.
3. As forças dipolo-dipolo e as forças íon-dipolo são forças de atração entre moléculas com momentos de dipolo e entre íons e moléculas polares, respectivamente.
4. As forças de dispersão resultam dos momentos de dipolo temporários induzidos em moléculas que normalmente são apolares. A grandeza do momento de dipolo que pode ser induzido em uma molécula traduz a sua polarizabilidade. O termo "forças de van der Waals" refere-se a forças dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão.
5. A ligação de hidrogênio é uma força dipolo-dipolo relativamente forte que atua entre uma ligação polar contendo um átomo de hidrogênio e átomos muito eletronegativos, como O, N ou F. As ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas de água são particularmente fortes.
6. Os líquidos tendem a assumir uma forma que minimiza a área superficial. A tensão superficial é a energia necessária para aumentar a área da superfície de um líquido; forças intermoleculares fortes levam a maiores valores de tensão superficial.
7. A viscosidade é uma medida da resistência que um líquido tem para fluir; ela diminui com o aumento da temperatura.
8. As moléculas de água no estado sólido formam uma rede tridimensional na qual cada átomo de oxigênio está ligado por ligações covalentes a dois átomos de hidrogênio e por ligações de hidrogênio a dois átomos de hidrogênio. Esta estrutura única é responsável pelo fato de o gelo ser menos denso do que a água líquida, uma propriedade que permite a existência de vida debaixo do gelo que se forma na superfície dos lagos em climas frios.
9. A água também é particularmente adequada para desempenhar um papel ecológico devido ao seu elevado calor específico, outra propriedade resultante da presença de fortes ligações de hidrogênio. As grandes extensões de água são capazes de moderar o clima da Terra por meio da liberação e absorção de quantidades substanciais de calor que provocam apenas ligeiras alterações na temperatura da água.
10. Todos os sólidos são cristalinos (com uma estrutura regular de átomos, íons ou moléculas) ou amorfos (sem esta estrutura regular). O vidro é um exemplo de um sólido amorfo.
11. A unidade estrutural básica de um sólido cristalino é a célula unitária, que se repete para formar uma rede cristalina tridimensional. A difração de raios X possibilitou a obtenção de grande parte dos nossos conhecimentos sobre estrutura cristalina.
12. Os quatro tipos de cristais e as forças que ligam as suas partículas são: cristais iônicos ligados por forças iônicas; cristais covalentes ou reticulares, por ligações covalentes; cristais moleculares, por forças de van der Waals e/ou ligações de hidrogênio; e cristais metálicos, por ligações metálicas.
13. Um líquido dentro de um recipiente fechado atinge, eventualmente, um equilíbrio dinâmico entre a evaporação e a condensação. A pressão de vapor sobre o líquido nestas condições é a pressão de vapor no equilíbrio, chamada simplesmente de pressão de vapor.
14. No ponto de ebulição, a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão externa. O calor molar de vaporização de um líquido é a energia necessária para vaporizar um mol desse líquido e pode ser determinado medindo a pressão de vapor do líquido em função da temperatura usando depois a equação de Clausius-Clapeyron [Equação (11.2)]. O calor molar de fusão de um sólido é a energia necessária para fundir um mol do sólido.
15. Para cada substância, há uma temperatura, chamada temperatura crítica, acima da qual não é possível liquefazer a sua forma gasosa.
16. As relações entre as fases de uma substância pura são representadas por um diagrama de fases no qual cada região representa uma fase pura e as fronteiras entre as regiões indicam as temperaturas e as pressões sob as quais as duas fases estão em equilíbrio. No ponto triplo há equilíbrio entre as três fases.

## Palavras-chave

Adesão, p. 445
Calor molar de fusão ($\Delta H_{fus}$), p. 502
Calor molar de sublimação ($\Delta H_{sub}$), p. 504
Calor molar de vaporização ($\Delta H_{vap}$), p. 497
Célula unitária, p. 479
Coesão, p. 475
Condensação, p. 497
Deposição, p. 504
Diagrama de fases, p. 505
Difração de raios X, p. 486
Dipolo induzido, p. 470
Empacotamento denso, p. 482
Equilíbrio dinâmico, p. 497
Evaporação, p. 496
Fase, p. 468
Forças de dispersão, p. 471
Forças de van der Waals, p. 469
Forças dipolo-dipolo, p. 469
Forças intermoleculares, p. 469
Forças intramoleculares, p. 469
Ligação de hidrogênio, p. 473
Mudanças de fase, p. 495
Número de coordenação, p. 481
Ponto de ebulição, p. 501
Ponto de fusão, p. 501
Ponto de congelamento, p. 501
Ponto triplo, p. 505
Pressão crítica ($P_c$), p. 501
Pressão de vapor de equilíbrio, p. 497
Superaquecimento, p. 503
Sólido amorfo, p. 494
Sólido cristalino, p. 478
Sublimação, p. 504
Temperatura crítica ($T_c$), p. 501
Tensão superficial, p. 475
Vaporização, p. 496
Vidro, p. 494
Viscosidade, p. 476

## Questões e problemas

### Forças intermoleculares

#### *Questões de revisão*

**11.1** Dê um exemplo de cada um dos seguintes tipos de força intermolecular. (a) interação dipolo-dipolo, (b) interação dipolo-dipolo induzido, (c) interação íon-dipolo, (d) forças de dispersão, (e) forças de van der Waals.

**11.2** Explique o termo "polarizabilidade". Que tipo de moléculas tem tendência a ter polarizabilidades elevadas? Qual é a relação entre polarizabilidade e forças intermoleculares?

**11.3** Explique a diferença entre momento de dipolo temporário e momento de dipolo permanente.

**11.4** Apresente evidências da existência de forças atrativas entre quaisquer átomos e moléculas.

**11.5** Que propriedades físicas você teria de considerar para comparar a intensidade das forças intermoleculares nos sólidos e nos líquidos?

**11.6** Quais são os elementos capazes de participar de ligações de hidrogênio? Por que o hidrogênio é um elemento único neste tipo de interação?

#### *Problemas*

**11.7** Os compostos $Br_2$ e ICl têm o mesmo número de elétrons e, no entanto, o $Br_2$ funde a −7,2°C e o ICl funde a 27,2°C. Explique.

**11.8** Se você vivesse no Alasca, quais dos seguintes gases naturais você manteria em um depósito ao ar livre durante o inverno: metano ($CH_4$), propano ($C_3H_8$) ou butano ($C_4H_{10}$)? Por quê?

**11.9** Os compostos binários de hidrogênio dos elementos do grupo 14 e seus respectivos pontos de ebulição são: $CH_4$, −162°C; $SiH_4$, −112°C; $GeH_4$, −88°C e $SnH_4$, −52°C. Explique o aumento do ponto de ebulição desde $CH_4$ até $SnH_4$.

**11.10** Diga quais são os tipos de forças intermoleculares existentes entre as moléculas (ou unidades básicas) em cada uma das seguintes espécies: (a) benzeno ($C_6H_6$), (b) $CH_3Cl$, (c) $PF_3$, (d) NaCl, (e) $CS_2$.

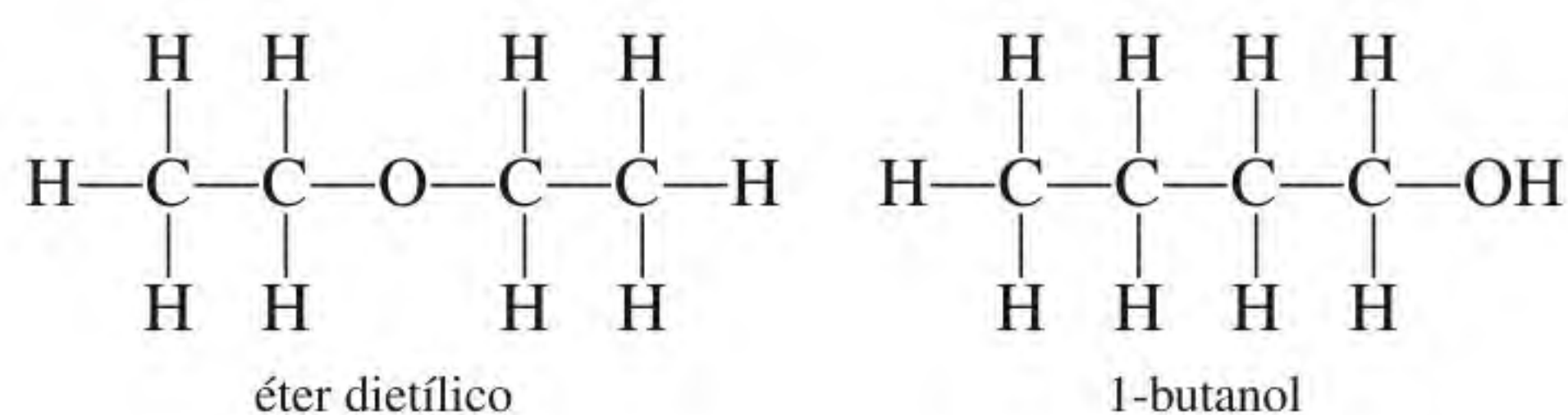
**11.11** A amônia atua simultaneamente como doador e receptor de hidrogênio em uma ligação de hidrogênio. Desenhe um diagrama para mostrar a ligação de hidrogênio entre uma molécula de amônia e outras duas moléculas de amônia.

**11.12** Quais das seguintes espécies são capazes de formar ligações de hidrogênio entre si? (a) $C_2H_6$, (b) HI, (c) KF, (d) $BeH_2$, (e) $CH_3COOH$.

**11.13** Coloque os seguintes compostos em ordem crescente de ponto de ebulição: RbF, $CO_2$, $CH_3OH$, $CH_3Br$. Justifique a sua resposta.

**11.14** O ponto de ebulição do éter dietílico é 34,5°C e o do 1-butanol é 117°C:

```
    H  H     H  H           H  H  H  H
    |  |     |  |           |  |  |  |
 H—C—C—O—C—C—H        H—C—C—C—C—OH
    |  |     |  |           |  |  |  |
    H  H     H  H           H  H  H  H
```

éter dietílico    1-butanol

Ambos os compostos têm átomos da mesma espécie em igual número. Explique a diferença entre os seus pontos de ebulição.

**11.15** Qual dos membros dos seguintes pares de substâncias terá o maior ponto de ebulição? (a) $O_2$ e $Cl_2$, (b) $SO_2$ e $CO_2$, (c) HF e HI.

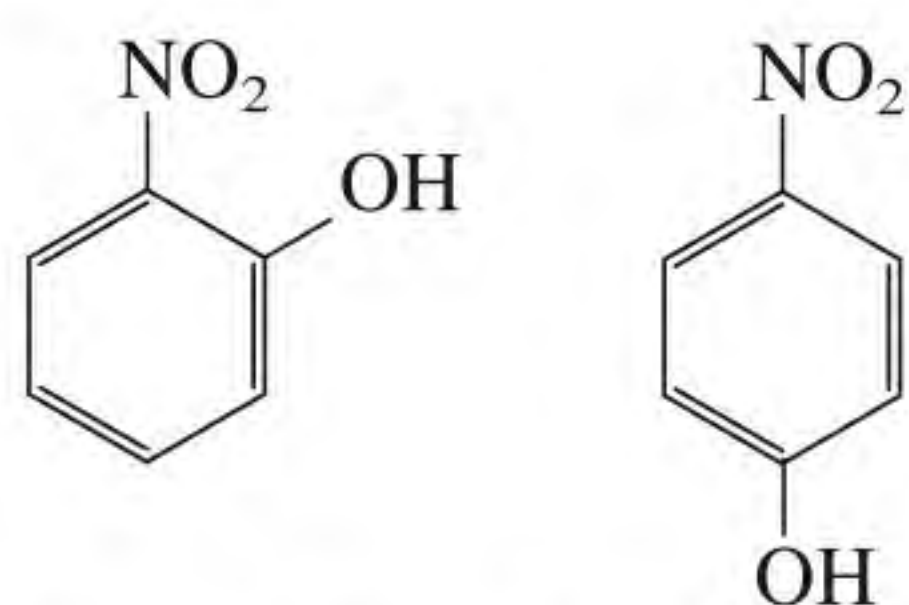
**11.16** Qual das substâncias em cada um dos seguintes pares terá o maior ponto de ebulição? Justifique a sua resposta. (a) Ne ou Xe, (b) $CO_2$ ou $CS_2$, (c) $CH_4$ ou $Cl_2$, (d) $F_2$ ou LiF, (e) $NH_3$ ou $PH_3$.

**11.17** Explique, em termos de forças intermoleculares, por que (a) $NH_3$ tem maior ponto de ebulição do que o $CH_4$ e (b) KCl tem maior ponto de fusão do que $I_2$.

**11.18** Que forças intermoleculares têm de ser vencidas para (a) fundir o gelo, (b) levar o bromo molecular à ebulição, (c) fundir iodo sólido e (d) dissociar $F_2$ em átomos de F?

**11.19** Os compostos a seguir têm as mesmas fórmulas moleculares ($C_4H_{10}$). Qual deles terá o ponto de ebulição mais elevado?

**11.20** Explique a diferença entre os pontos de fusão dos seguintes compostos:

$NO_2$ / OH (orto) — Ponto de fusão 45°C

$NO_2$ / OH (para) — Ponto de fusão 115°C

(*Sugestão:* apenas um deles pode formar ligações de hidrogênio intramoleculares.)

## Propriedades dos líquidos

### *Questões de revisão*

**11.21** Explique por que os líquidos, ao contrário dos gases, são praticamente incompressíveis.

**11.22** Defina tensão superficial. Qual é a relação entre as forças intermoleculares e a tensão superficial? Por que a tensão superficial varia com a temperatura?

**11.23** Apesar de o aço inoxidável ser muito mais denso do que a água, é possível fazer uma lâmina de barbear em aço inoxidável flutuar na água. Por quê?

**11.24** Use a água e o mercúrio como exemplos para explicar a adesão e a coesão.

**11.25** Pode encher-se um copo com água de modo a ultrapassar ligeiramente a borda. Explique por que a água não transborda.

**11.26** Faça diagramas para ilustrar a ação capilar (a) da água e (b) do mercúrio em três tubos de raios diferentes.

**11.27** O que é viscosidade? Qual é a relação entre as forças intermoleculares e a viscosidade?

**11.28** Por que a viscosidade de um líquido diminui com o aumento da temperatura?

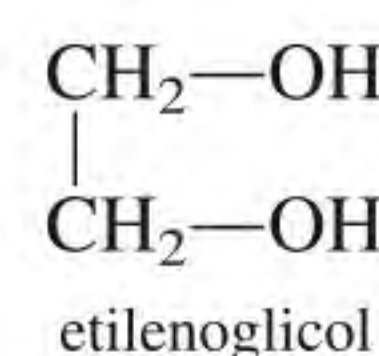
**11.29** Por que o gelo é menos denso do que a água?

**11.30** Em climas frios, os canos de água situados ao ar livre têm de ser escoados ou isolados no inverno. Por quê?

### *Problemas*

**11.31** Indique qual dos líquidos tem a maior tensão superficial: etanol ($C_2H_5OH$) ou éter dimetílico ($CH_3OCH_3$).

**11.32** Calcule a viscosidade do etilenoglicol em relação à do etanol e do glicerol (ver Tabela 11.3).

$CH_2$—OH
|
$CH_2$—OH
etilenoglicol

## Estrutura cristalina

### *Questões de revisão*

**11.33** Defina os seguintes termos: sólido cristalino, ponto reticular, célula unitária, número de coordenação, empacotamento denso.

**11.34** Escreva as geometrias das seguintes células cúbicas: cúbica simples, cúbica de corpo centrado, cúbica de faces centradas. Qual destas estruturas origina a maior densidade para o mesmo tipo de átomo? Qual origina a menor?

**11.35** Classifique os estados sólidos dos elementos do terceiro período da Tabela Periódica em termos de tipo de cristal. Preveja a tendência dos seus pontos de fusão e de ebulição.

**11.36** Os pontos de fusão dos óxidos dos elementos do terceiro período estão entre parênteses: $Na_2O$ (1275°C), MgO (2800°C), $Al_2O_3$ (2045°C), $SiO_2$ (1610°C), $P_4O_{10}$ (580°C), $SO_3$ (16,8°C), $Cl_2O_7$ (−91,5°C). Classifique estes sólidos em termos de tipo de cristal.

### *Problemas*

**11.37** Qual é o número de coordenação de cada esfera em (a) uma rede cúbica simples, (b) uma rede cúbica de corpo centrado e (c) uma rede cúbica de faces centradas? Suponha que as esferas sejam iguais.

**11.38** Calcule o número de esferas na célula cúbica simples, na cúbica de corpo centrado e na cúbica de faces centradas. Suponha que as esferas sejam iguais.

**11.39** O ferro metálico cristaliza em uma rede cúbica. O comprimento da aresta da célula unitária é 287 pm. A densidade do ferro é 7,87 g/$cm^3$. Quantos átomos de ferro há em uma célula unitária?

**11.40** O metal bário cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (os átomos de Ba ocupam apenas os pontos reticulares). O comprimento da aresta da célula unitária é 502 pm e a densidade do metal é 3,50 g/$cm^3$. Utilizando estas informações, calcule o número de Avogadro. [*Sugestão:* primeiro calcule o volume (em $cm^3$) ocupado por 1 mol de átomos de Ba nas células unitárias. Em seguida, calcule o volume (em $cm^3$) ocupado por 1 átomo de Ba na célula unitária. Admita que 68% da célula unitária sejam ocupados por átomos de Ba.]

**11.41** O vanádio cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (os átomos de V ocupam apenas os pontos reticulares). Quantos átomos de V há em uma célula unitária?

**11.42** O európio cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (os átomos de Eu ocupam apenas os pontos reticulares). A densidade do Eu é 5,26 g/cm$^3$. Calcule o comprimento da aresta da célula unitária em pm.

**11.43** O silício cristalino tem uma estrutura cúbica. O comprimento da aresta da célula unitária é 543 pm. A densidade do sólido é 2,33 g/cm$^3$. Calcule o número de átomos de Si em uma célula unitária.

**11.44** Uma célula cúbica de faces centradas contém 8 átomos tipo X nos vértices da célula e 6 átomos tipo Y nas faces. Qual é a fórmula empírica do sólido?

## Difração de raios X

### *Questões de revisão*

**11.45** Defina difração de raios X. Quais são os comprimentos de onda (em nanômetros) característicos dos raios X (ver Figura 7.4)?

**11.46** Escreva a equação de Bragg. Defina todos os termos e descreva como se pode usar esta equação para medir distâncias interatômicas.

### *Problemas*

**11.47** Quando raios X de comprimento de onda de 0,090 nm são difratados por um cristal metálico, o ângulo de difração de primeira ordem ($n = 1$) mede 15,2°. Qual é a distância (em pm) entre as camadas de átomos responsáveis pela difração?

**11.48** A distância entre as camadas em um cristal de NaCl é de 282 pm. O ângulo dos raios X difratados por estas camadas é 23,0°. Admitindo que $n = 1$, calcule o comprimento de onda dos raios X em nm.

## Tipos de cristais

### *Questões de revisão*

**11.49** Descreva e dê exemplos dos seguintes tipos de cristais: (a) cristais iônicos, (b) cristais covalentes ou reticulares, (c) cristais moleculares e (d) cristais metálicos.

**11.50** Por que os metais são bons condutores de eletricidade e calor? Por que a capacidade de um metal conduzir corrente elétrica diminui quando a temperatura aumenta?

### *Problemas*

**11.51** Um sólido é duro, frágil e não conduz corrente elétrica. O seu fundido (a forma líquida da substância), bem como uma solução aquosa contendo a substância, conduzem corrente elétrica. Classifique o sólido.

**11.52** Um sólido é macio e tem um ponto de fusão baixo (abaixo de 100°C). O sólido, a sua forma fundida e uma solução aquosa contendo a substância não conduzem corrente elétrica. Classifique o sólido.

**11.53** Um sólido é muito duro e tem um ponto de fusão elevado. Nem o sólido nem a sua forma fundida conduzem corrente elétrica. Classifique o sólido.

**11.54** Quais dos seguintes sólidos são moleculares e quais são covalentes? $Se_8$, HBr, Si, $CO_2$, C, $P_4O_6$ e $SiH_4$.

**11.55** Classifique a forma sólida das seguintes substâncias como cristais iônicos, cristais covalentes, cristais moleculares ou cristais metálicos: (a) $CO_2$, (b) $B_{12}$, (c) $S_8$, (d) KBr, (e) Mg, (f) $SiO_2$, (g) LiCl e (h) Cr.

**11.56** Explique por que o diamante é mais duro do que a grafite. Por que a grafite é um condutor elétrico e o diamante não?

## Sólidos amorfos

### *Questões de revisão*

**11.57** Defina sólido amorfo. Como ele difere de um sólido cristalino?

**11.58** Defina vidro. Qual é o principal componente do vidro? Nomeie três tipos de vidro.

## Mudanças de fase

### *Questões de revisão*

**11.59** Defina mudança de fase. Enuncie todas as mudanças que podem ocorrer entre os estados de vapor, líquido e sólido de uma substância.

**11.60** O que é a pressão de vapor de equilíbrio de um líquido? Como ela é medida e como ela varia com a temperatura?

**11.61** Explique o que é equilíbrio dinâmico considerando uma das mudanças de fase.

**11.62** Defina os seguintes termos: (a) calor molar de vaporização, (b) calor molar de fusão, (c) calor molar de sublimação. Que unidades expressam estas grandezas?

**11.63** Como o calor molar de sublimação se relaciona com os calores molares de vaporização e de fusão? Em que lei se baseia esta relação?

**11.64** Que informação podemos tirar do calor molar de vaporização com relação à intensidade das forças intermoleculares em um líquido?

**11.65** Quanto maior for o calor molar de vaporização de um líquido, maior será a sua pressão de vapor. Verdadeiro ou falso?

**11.66** Defina ponto de ebulição. Como o ponto de ebulição de um líquido varia com a pressão externa? Consulte a Tabela 5.3 e diga qual é o ponto de ebulição da água quando a pressão externa for de 187,5 mmHg.

**11.67** À medida que se aquece um líquido à pressão constante, a sua temperatura aumenta. Esta tendência continua até se atingir o ponto de ebulição do líquido. Neste momento, a temperatura não sobe mais, mesmo que se continue a aquecer. Explique.

**11.68** Defina temperatura crítica. Qual é o significado da temperatura crítica na liquefação dos gases?

**11.69** Qual é a relação entre as forças intermoleculares em um líquido e o seu ponto de ebulição e temperatura crítica? Por que a temperatura crítica da água é superior às temperaturas críticas da maior parte das outras substâncias?

**11.70** Como os pontos de ebulição e de fusão da água e do tetracloreto de carbono variam com a pressão? Explique qualquer diferença no comportamento destas duas substâncias.

**11.71** Por que o dióxido de carbono é chamado de gelo seco?

**11.72** As roupas molhadas secam mais facilmente em um dia quente e seco do que em um dia quente e úmido. Explique.

**11.73** Qual das seguintes transições de fase libera maior quantidade de calor? (a) 1 mol de vapor para 1 mol de água a 100°C ou (b) 1 mol de água para 1 mol de gelo a 0°C?

**11.74** Aquece-se um copo com água até a ebulição utilizando um bico de Bunsen. Se juntássemos outro bico de Bunsen, o ponto de ebulição da água aumentaria? Explique.

### *Problemas*

**11.75** Calcule a quantidade de calor (em kJ) necessária para converter 74,6 g de água em vapor a 100°C.

**11.76** Qual é a quantidade de calor necessária (em kJ) para converter 866 g de gelo a −10°C em vapor a 126°C? (Os calores específicos do gelo e do vapor são 2,03 J/g · °C e 1,99 J/g · °C, respectivamente.)

**11.77** Como a velocidade de evaporação de um líquido depende (a) da temperatura, (b) da área superficial do líquido exposta ao ar, (c) das forças intermoleculares?

**11.78** Os calores molares de fusão e de sublimação do iodo molecular são 15,27 kJ/mol e 62,30 kJ/mol, respectivamente. Estime o valor do calor molar de vaporização do iodo líquido.

**11.79** Os compostos seguintes são líquidos a −10°C e os seus pontos de ebulição são: butano, −0,5°C; etanol, 78,3°C; tolueno, 110,6°C. A −10°C, qual destes líquidos terá uma pressão de vapor mais elevada? E qual terá a mais baixa? Explique.

**11.80** O café liofilizado é preparado congelando uma amostra de café recém-passado e, em seguida, removendo o gelo que se forma ao submeter a amostra ao vácuo. Descreva as mudanças de fase que ocorrem durante estes processos.

**11.81** Um estudante pendura roupas molhadas fora de casa em um dia de inverno em que a temperatura é −15°C. Algumas horas depois, ele encontra as roupas razoavelmente secas. Descreva as mudanças de fase que ocorrem durante a secagem da roupa.

**11.82** O vapor a 100°C provoca queimaduras mais graves do que a água a 100°C. Por quê?

**11.83** Valores de pressão de vapor do mercúrio medidos a diferentes temperaturas são apresentados a seguir. Determine graficamente o calor molar de vaporização do mercúrio.

| *t* (°C) | 200 | 250 | 300 | 320 | 340 |
|---|---|---|---|---|---|
| *P* (mmHg) | 17,3 | 74,4 | 246,8 | 376,3 | 557,9 |

**11.84** A pressão de vapor do benzeno, $C_6H_6$, é 40,1 mmHg a 7,6°C. Qual é a sua pressão de vapor a 60,6°C? O calor molar de vaporização do benzeno é 31,0 kJ/mol.

**11.85** A pressão de vapor de um líquido X é inferior à do líquido Y a 20°C, mas superior a 60°C. O que se pode deduzir acerca dos valores dos calores molares de vaporização de X e Y?

**11.86** Explique por que espalhar uma pequena quantidade de nitrogênio líquido (ponto de ebulição 77 K) não é tão doloroso quanto espalhar água fervendo na sua pele.

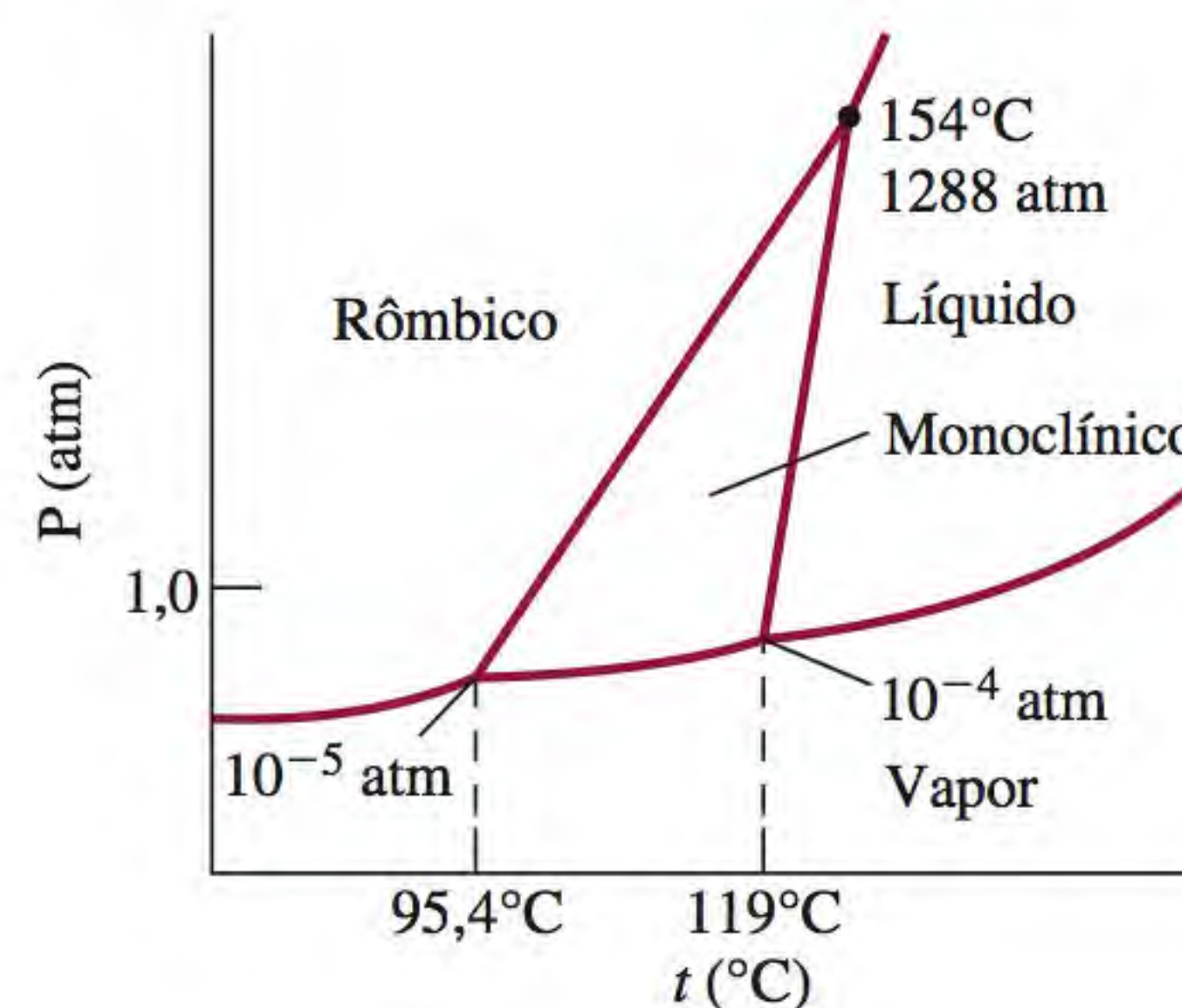
## Diagramas de fases

### *Questões de revisão*

**11.87** O que é um diagrama de fases? Que informações úteis podem ser obtidas a partir do estudo de um diagrama de fases?

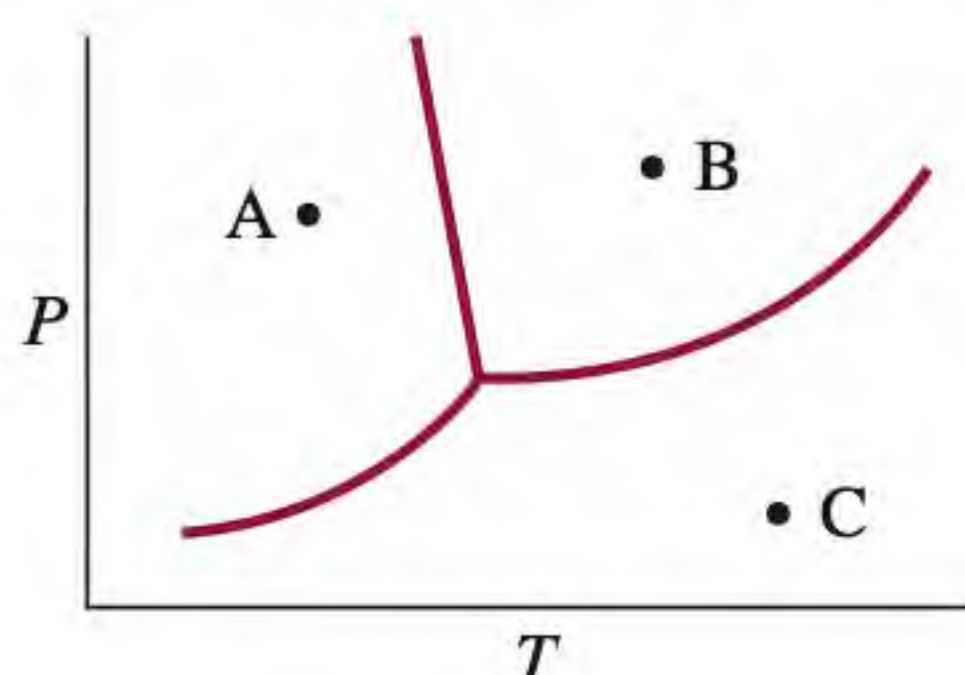
**11.88** Explique em que o diagrama de fases da água difere dos da maior parte das substâncias. Que propriedade da água causa esta diferença?

### *Problemas*

**11.89** O diagrama de fases do enxofre é apresentado a seguir. (a) Quantos pontos triplos existem? (b) Monoclínico e rômbico são dois alótropos do enxofre. Qual é mais estável sob condições atmosféricas? (c) Descreva o que acontece quando se aquece enxofre a 1 atm de 80°C até 200°C.



**11.90** Coloca-se um pedaço de arame sobre um bloco de gelo de modo que as extremidades do fio cheguem às arestas do bloco. Penduram-se dois pesos, um em cada uma das extremidades do arame. Verifica-se que o gelo situado debaixo do arame vai fundindo gradualmente, o que leva o arame a mover-se devagar através do bloco de gelo. Ao mesmo tempo, a água que se forma volta a congelar por cima do fio. Explique as mudanças de fase que acompanham este fenômeno.

**11.91** Os pontos de ebulição e de fusão do dióxido de enxofre são $-10°C$ e $-72,7°C$ (a 1 atm), respectivamente. O ponto triplo é $-75,5°C$ e $1,65 \times 10^{-3}$ atm, e o ponto crítico é 157°C e 78 atm. Com base nestas informações, faça um esboço do diagrama de fases do $SO_2$.

**11.92** Considere o diagrama de fases da água apresentado no fim deste problema. Identifique as regiões. Preveja o que aconteceria como resultado das seguintes transformações: (a) Começando em A, aumentamos a temperatura à pressão constante. (b) Começando em C, diminuímos a temperatura à pressão constante. (c) Começando em B, diminuímos a pressão à temperatura constante.

## Problemas adicionais

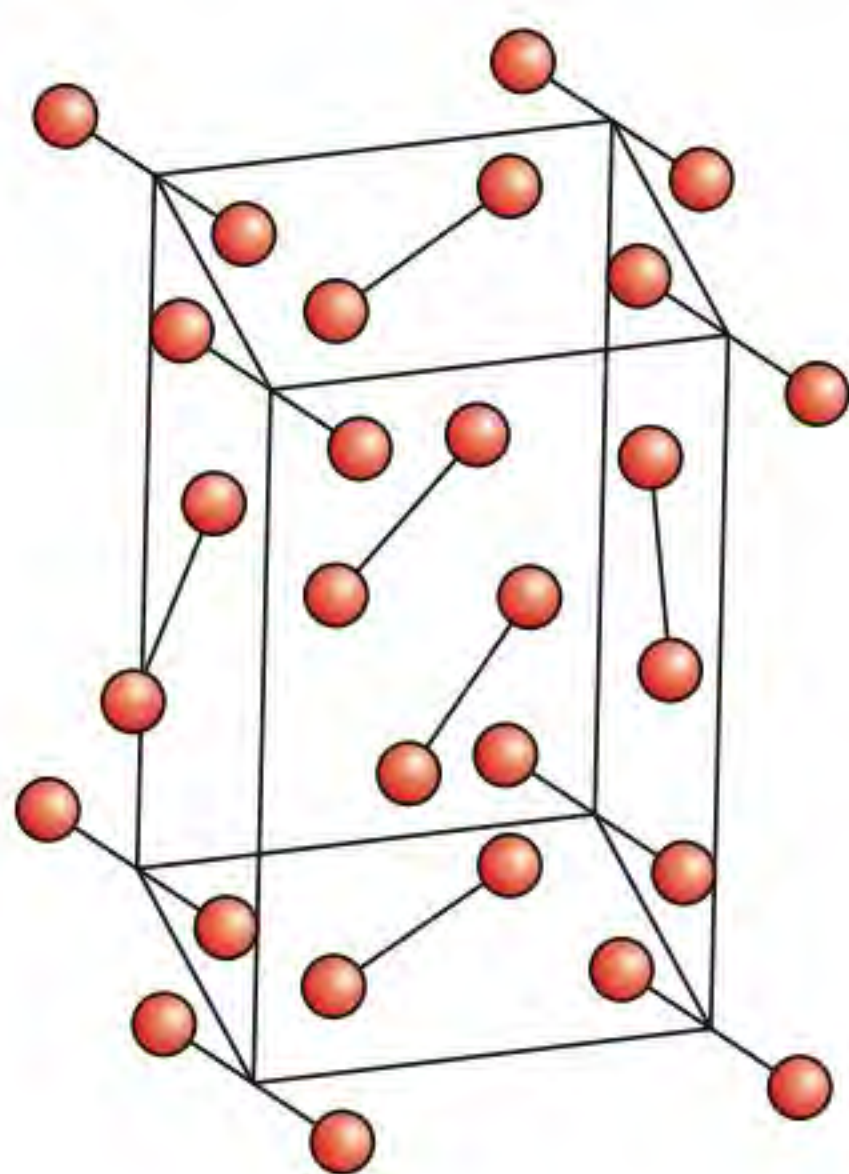
**11.93** Indique que tipos de forças atrativas devem ser vencidas para (a) levar amônia líquida à ebulição, (b) fundir fósforo sólido ($P_4$), (c) dissolver CsI em HF líquido, (d) fundir potássio metálico.

**11.94** Qual das seguintes propriedades indica a existência de forças intermoleculares muito fortes em um líquido? (a) uma tensão superficial muito baixa, (b) uma temperatura crítica muito baixa, (c) um ponto de ebulição muito baixo, (d) uma pressão de vapor muito baixa.

**11.95** A $-35°C$, o HI líquido tem uma pressão de vapor mais elevada do que o HF líquido. Explique.

**11.96** A partir das seguintes propriedades do boro elementar, classifique-o como um dos sólidos cristalinos discutidos na Seção 11.6: ponto de fusão elevado (2300°C), mau condutor de calor e de corrente elétrica, insolúvel em água e muito duro.

**11.97** A partir da Figura 11.41, determine a fase estável do $CO_2$ (a) a 4 atm e $-60°C$ e (b) 0,5 atm e $-20°C$.

**11.98** Classifique a célula cúbica simples do iodo molecular.

**11.99** Um extintor de incêndio de $CO_2$ está localizado no exterior de um edifício em Massachusetts. Durante os meses de inverno, pode-se ouvir um chocalhar ao agitar o extintor suavemente. No verão, geralmente esse som não é ouvido. Explique. Suponha que o extintor não tem vazamentos e que não foi usado.

**11.100** Qual é a pressão de vapor do mercúrio no seu ponto de ebulição normal (357°C)?

**11.101** Um frasco contendo água está ligado a uma bomba de vácuo potente. Quando se liga a bomba, a água começa a ferver. Passados alguns minutos, a mesma água começa a congelar. Com o tempo, o gelo desaparece. Explique o que acontece em cada passo.

**11.102** A linha que separa as regiões do líquido e do vapor em um diagrama de fases de qualquer substância termina sempre abruptamente em um certo ponto. Por quê?

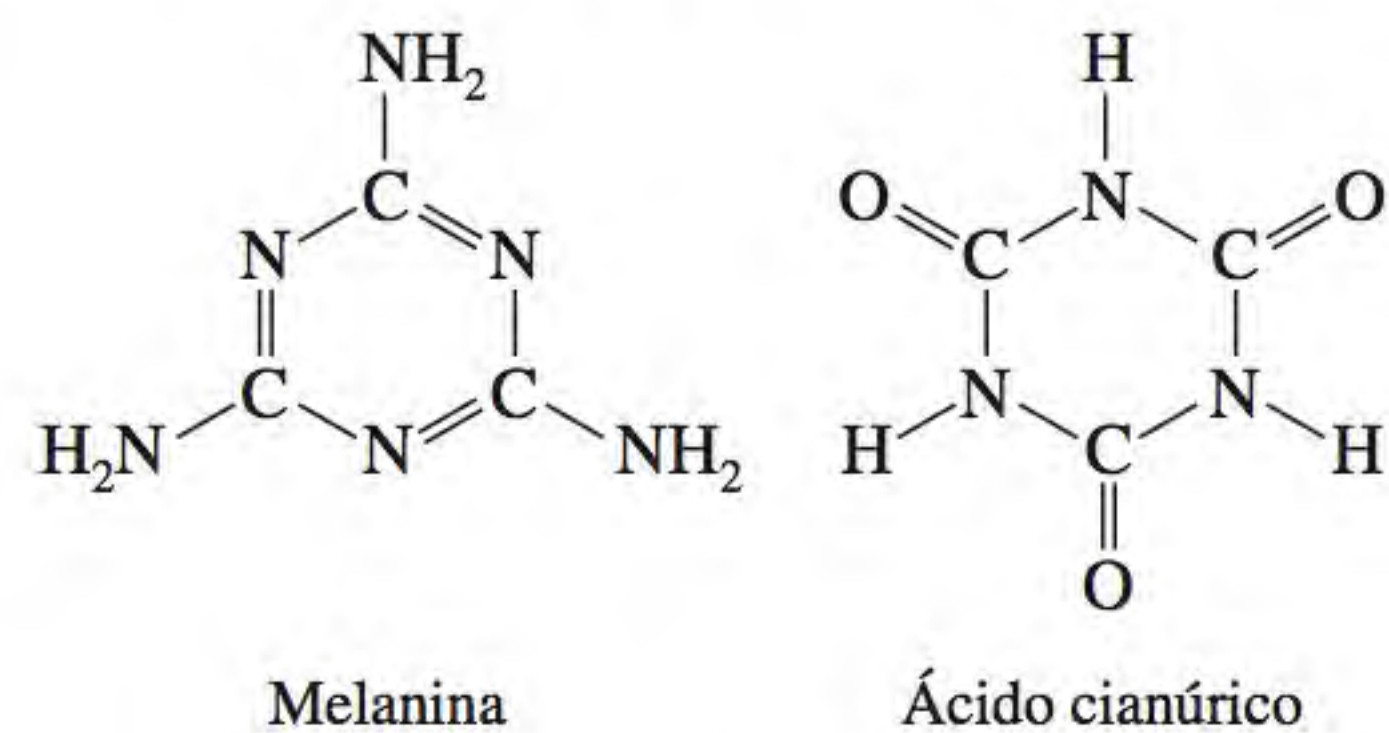
**11.103** As distâncias interiônicas em vários halogenetos de metais alcalinos são:

| NaCl | NaBr | NaI | KCl | KBr | KI |
|---|---|---|---|---|---|
| 282 pm | 299 pm | 324 pm | 315 pm | 330 pm | 353 pm |

Faça um gráfico da energia reticular em função do inverso da distância interiônica. Como você explicaria o gráfico em termos da dependência da energia reticular em função da distância de separação entre os íons? Que lei rege esta interação? (Para os valores de energia reticular, consulte a Tabela 9.1.)

**11.104** Qual tem a maior densidade: o $SiO_2$ cristalino ou o $SiO_2$ amorfo? Por quê?

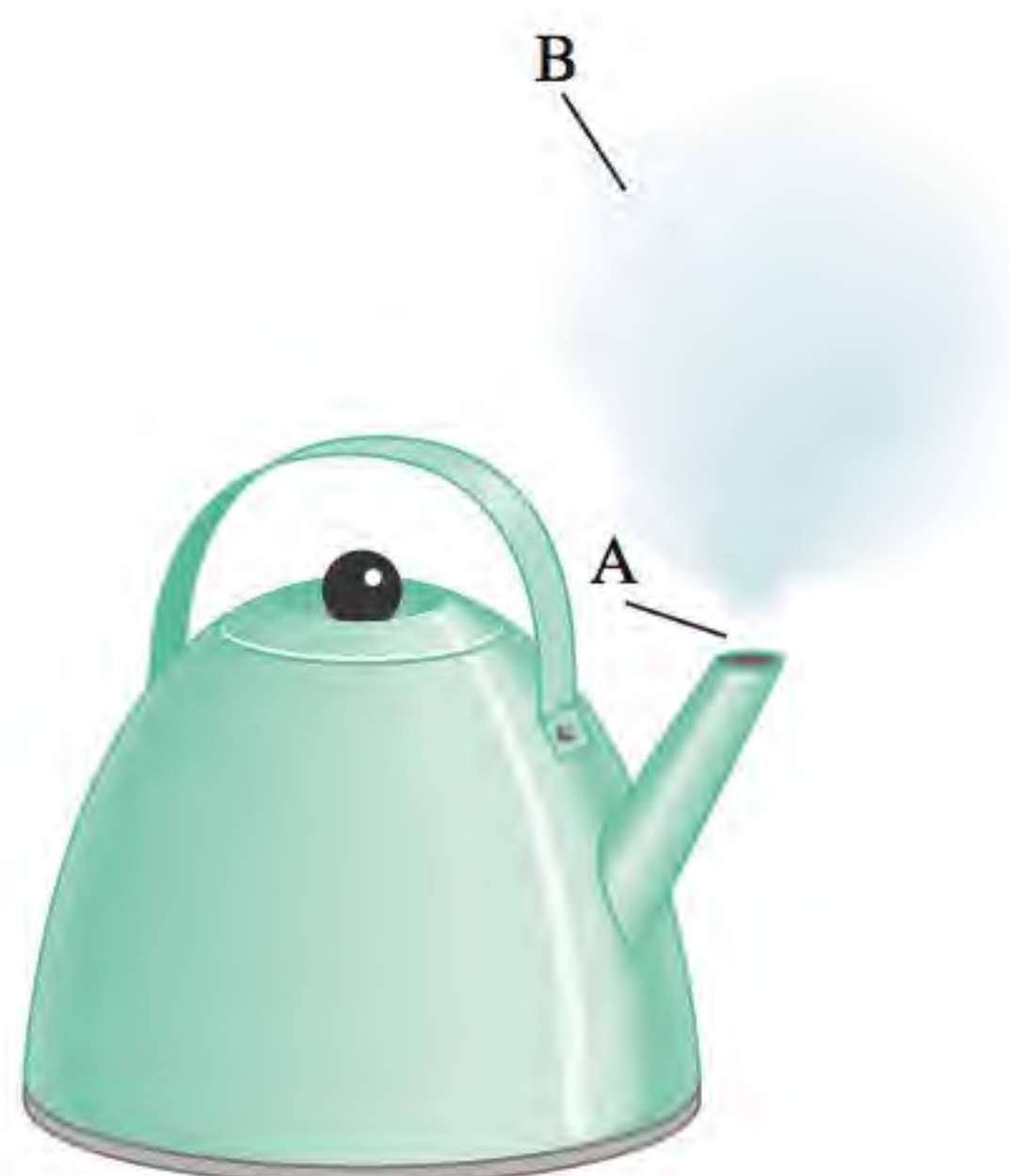
**11.105** Em 2009, milhares de bebês chineses adoeceram por terem bebido leite contaminado. Para simular o teor de proteínas do leite, foi adicionada melamina ($C_3H_6N_6$) ao leite diluído devido ao seu elevado teor de nitrogênio. Infelizmente, a melamina forma um precipitado devido à ligação do hidrogênio com o ácido cianúrico ($C_3H_3N_3O_3$), outro contaminante presente. As partículas resultantes, semelhantes a pedras, causaram danos renais graves em muitos bebês. Desenhe o complexo de ligações de hidrogênio formado a partir destas duas moléculas.

Melanina    Ácido cianúrico

**11.106** A pressão de vapor de um líquido em um recipiente fechado depende de qual dos seguintes fatores? (a) Do volume acima do líquido, (b) da quantidade de líquido presente, (c) da temperatura, (d) das forças intermoleculares entre as moléculas do líquido.

**11.107** Foram fornecidas a um estudante quatro amostras sólidas designadas por W, X, Y e Z. Todas apresentavam um brilho metálico, exceto Z. Foi-lhe dito que os sólidos podiam ser ouro, sulfeto de chumbo, mica ($SiO_2$) e

iodo. Os resultados das suas investigações são: (a) W é um bom condutor elétrico; X, Y e Z são maus condutores elétricos; (b) quando os sólidos são martelados, W fica plano, X parte-se em muitos pedaços, Y reduz-se a pó e o sólido Z racha-se; (c) quando aquecidos com um bico de Bunsen, o sólido Y funde com alguma sublimação, mas X, W e Z não fundem; (d) quando tratados com $HNO_3$ 6 *M*, o sólido X dissolve-se, e os sólidos Y, W e Z não são afetados. Com base nos resultados deste trabalho, identifique os sólidos.

**11.108** Quais das seguintes afirmações são falsas? (a) As interações dipolo-dipolo entre as moléculas são máximas se as moléculas possuírem apenas momentos de dipolo temporários. (b) Todos os compostos que contêm átomos de hidrogênio podem participar da formação de ligações de hidrogênio. (c) Há forças de dispersão entre todos os átomos, moléculas e íons. (d) A intensidade da interação íon-dipolo induzido depende apenas da carga do íon.

**11.109** O diagrama seguinte mostra uma chaleira com água fervendo em um fogão. Identifique as fases nas zonas A e B.

**11.110** O polo sul de Marte está coberto de gelo seco que sublima parcialmente durante o verão. O vapor de $CO_2$ volta a condensar durante o inverno, quando a temperatura baixa para 150 K. Sabendo que o calor de sublimação do $CO_2$ é 25,9 kJ/mol, calcule a pressão atmosférica na superfície de Marte. [*Sugestão:* utilize a Figura 11.41 para determinar a temperatura normal de sublimação do gelo seco e a Equação (11.5), que também se aplica a sublimações.]

**11.111** As propriedades dos gases, líquidos e sólidos diferem em vários aspectos. Como você usaria a teoria cinética molecular (ver Seção 5.7) para explicar as seguintes observações? (a) A facilidade da compressão diminui do gás para o líquido e deste para o sólido. (b) Os sólidos mantêm uma forma definida, mas os líquidos e os gases não. (c) Para a maioria das substâncias, o volume de uma dada quantidade de matéria aumenta à medida que ela passa de sólido para líquido e de líquido para gás.

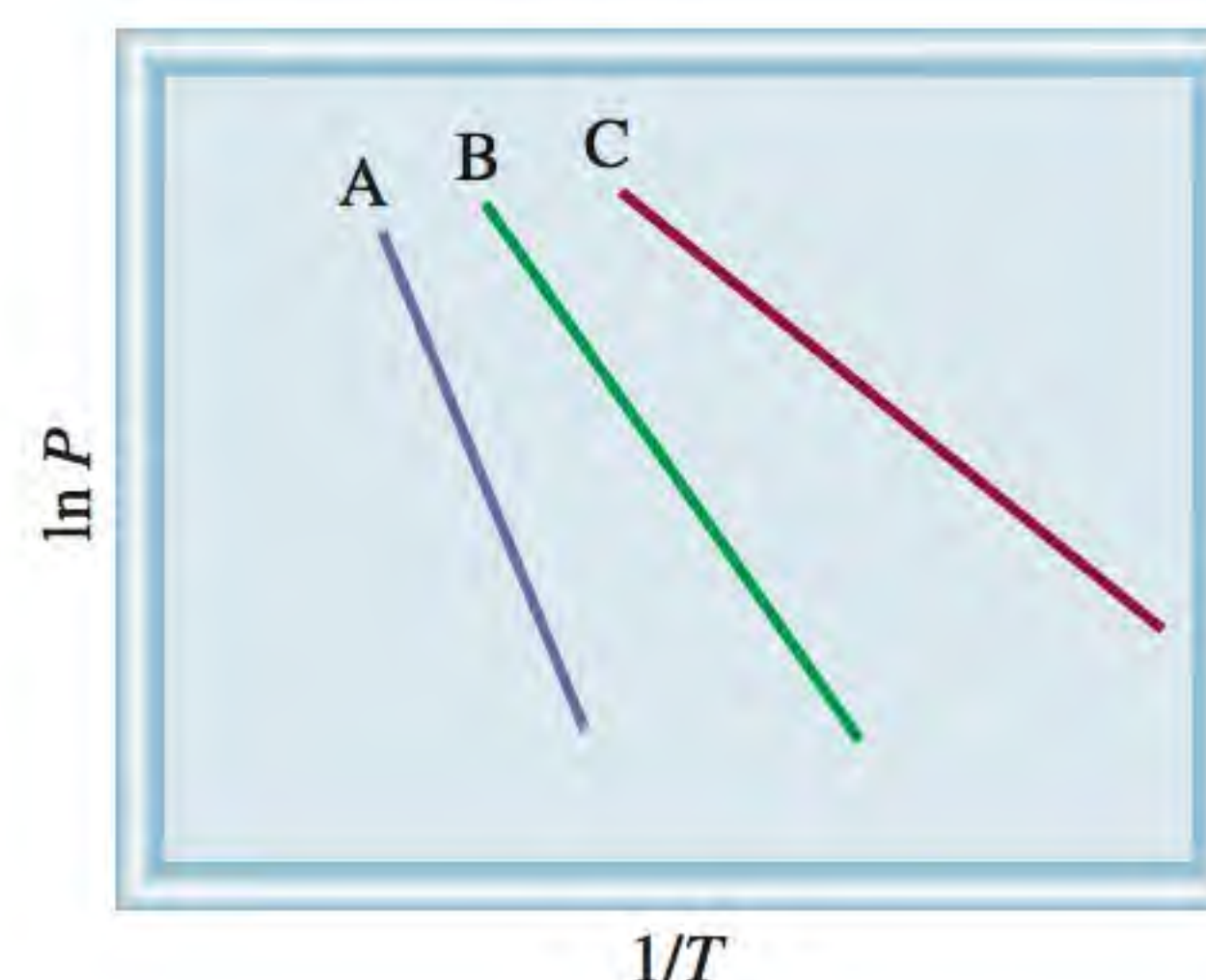
**11.112** Escolha, em cada par, a substância que deve ter o maior ponto de ebulição. Identifique em cada caso as principais forças intermoleculares envolvidas e explique brevemente a sua escolha. (a) $K_2S$ ou $(CH_3)_3N$, (b) $Br_2$ ou $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

**11.113** Uma pequena gota de óleo em água adquire uma forma esférica. Explique. (*Sugestão:* o óleo é constituído por moléculas apolares que tendem a evitar o contato com a água.)

**11.114** Nas mesmas condições de temperatura e densidade, qual dos seguintes gases deverá ter um comportamento menos ideal: $CH_4$ ou $SO_2$? Explique.

**11.115** Os pontos de fusão dos fluoretos dos elementos do segundo período são: LiF, 845°C; $BeF_2$, 800°C; $BF_3$, −126,7°C; $CF_4$, −184°C; $NF_3$, −206,6°C; $OF_2$, −223,8°C; $F_2$, −219,6°C. Classifique o(s) tipo(s) de forças intermoleculares presente(s) em cada composto.

**11.116** A entalpia de formação padrão do iodo molecular gasoso é 62,4 kJ/mol. Utilize esta informação para determinar o calor molar de sublimação do iodo molecular a 25°C.

**11.117** O gráfico seguinte mostra as curvas aproximadas de ln *P* em função de 1/*T* de três compostos: metanol ($CH_3OH$), cloreto de metila ($CH_3Cl$) e propano ($C_3H_8$), onde *P* é a pressão de vapor. Relacione as linhas com estes compostos.

**11.118** Determine o estado final e a sua temperatura quando 150,0 kJ aquecem 50,0 g de água a 20°C. O calor específico do vapor é 1,99 J/g · C.

**11.119** A distância entre o $Li^+$ e o $Cl^-$ é 257 pm no LiCl sólido e 203 pm na molécula de LiCl na fase gasosa. Explique a diferença nos comprimentos das ligações.

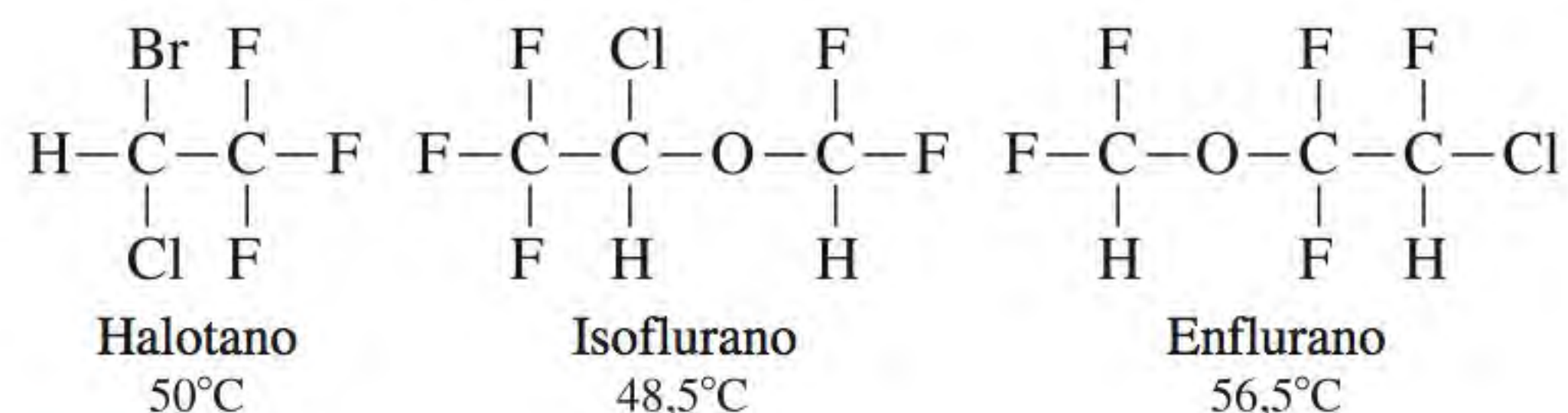
**11.120** O calor de hidratação, ou seja, as trocas de calor que ocorrem quando se dá a hidratação de íons em solução, deve-se em grande parte às interações íon-dipolo. Os valores dos calores de hidratação para os metais alcalinos são $Li^+$, −520 kJ/mol; $Na^+$, −405 kJ/mol; $K^+$, −321 kJ/mol. Explique a tendência observada nestes valores.

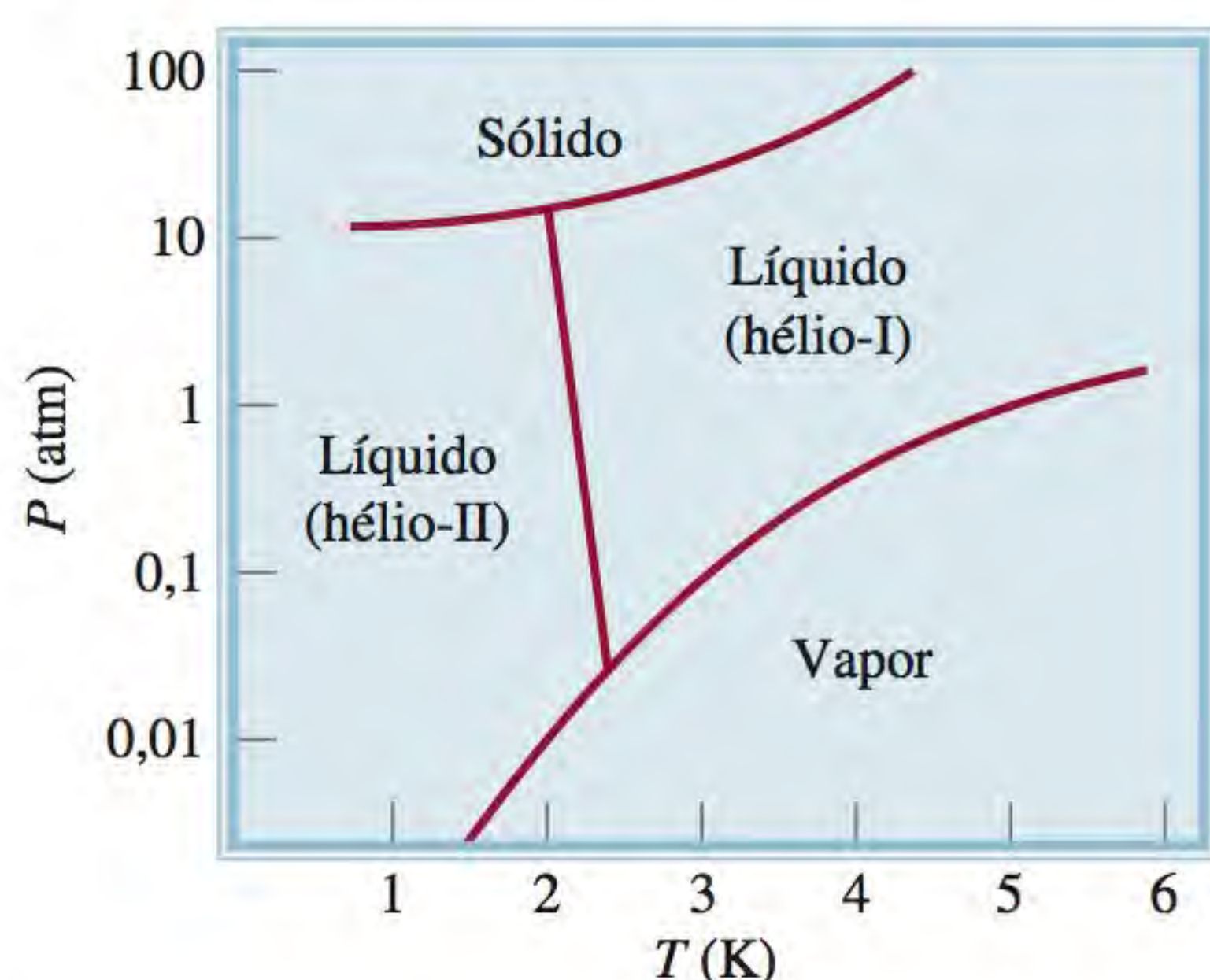
**11.121** Se a molécula de água fosse linear: (a) ela ainda seria polar?; (b) ainda seria possível formar ligações de hidrogênio entre as moléculas de água?

**11.122** Calcule o $\Delta H°$ para os seguintes processos a 25°C: (a) $Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$ e (b) $Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g)$. Comente a grandeza relativa destes valores de $\Delta H°$ em termos das forças envolvidas em cada caso. {*Sugestão:* consulte a Tabela 9.4 e use para $\Delta H_f^\circ[Br_2(g)] = 30,7$ kJ/mol.}

**11.123** Os anestésicos líquidos altamente voláteis ou gasosos são em geral preferidos nos procedimentos cirúrgicos porque, uma vez inalados, conseguem entrar rapidamente na corrente sanguínea através dos alvéolos e, em seguida, entrar no cérebro. São mostrados a seguir vários anestésicos comuns gasosos com os seus respectivos pontos de ebulição. Com base em considerações sobre a força intermolecular, explique as vantagens do uso destes anestésicos. (*Sugestão:* A barreira do cérebro é constituída por membranas que possuem uma região interior apolar.)

```
   Br F            F  Cl     F         F      F  F
   |  |            |  |      |         |      |  |
 H—C—C—F        F—C—C—O—C—F      F—C—O—C—C—Cl
   |  |            |  |      |         |      |  |
   Cl F            F  H      H         H      F  H
```

Halotano 50°C — Isoflurano 48,5°C — Enflurano 56,5°C

**11.124** Um balão com água é colocado em um recipiente fechado. Preveja o efeito causado no valor da pressão de vapor da água quando (a) a sua temperatura diminui, (b) o volume do recipiente duplica, (c) se adiciona mais água ao balão.

**11.125** O diagrama de fases do hélio é apresentado a seguir. O hélio é a única substância conhecida que tem duas fases líquidas, chamadas de hélio-I e hélio-II. (a) Qual é a temperatura máxima à qual o hélio-II pode existir? (b) Qual é a pressão mínima à qual o hélio sólido pode existir? (c) Qual é o ponto de ebulição normal do hélio-I? (d) O hélio sólido pode sublimar? (e) Quantos pontos triplos existem?



**11.126** Referindo-se à Figura 11.26, determine o número de cada tipo de íon que está no interior da célula unitária.

**11.127** O ozônio ($O_3$) é um agente oxidante forte que pode oxidar todos os elementos com exceção do ouro e da platina. Um teste comum para o ozônio baseia-se na sua ação sobre o mercúrio. Quando exposto ao ozônio, o mercúrio fica com um aspecto opaco, prendendo-se às paredes do tubo de vidro (em vez de escorrer livremente por ele). Escreva a equação balanceada para esta reação. Que propriedade do mercúrio se altera por interação com o ozônio?

**11.128** Uma amostra de calcário ($CaCO_3$) é aquecida em um recipiente fechado até se decompor parcialmente. Escreva a equação para esta reação e diga quantas fases estão presentes.

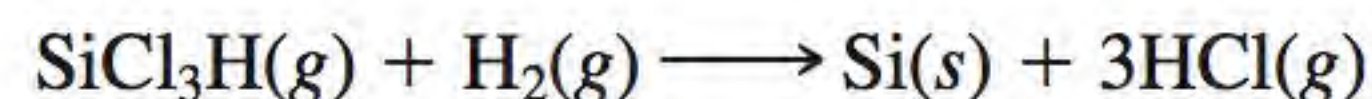
**11.129** O grau de impurezas permitido no silício utilizado nos *chips* de computadores é inferior a $10^{-9}$ (ou seja, menos de um átomo de impurezas para cada $10^9$ átomos de Si). O silício é preparado pela redução do quartzo ($SiO_2$) com coque (uma forma de carbono obtida por destilação destrutiva da hulha) a cerca de 2000°C:

$$SiO_2(s) + 2C(s) \longrightarrow Si(l) + 2CO(g)$$

Em seguida, o silício sólido é separado de outras impurezas sólidas por tratamento com cloreto de hidrogênio a 350°C, dando origem ao triclorosilano gasoso ($SiCl_3H$):

$$Si(s) + 3HCl(g) \longrightarrow SiCl_3H(g) + H_2(g)$$

Finalmente, o Si ultrapuro pode ser obtido pela reação inversa da anterior a 1000°C:

$$SiCl_3H(g) + H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 3HCl(g)$$

(a) O triclorosilano tem uma pressão de vapor de 0,258 atm a −2°C. Qual é o seu ponto de ebulição normal? O valor do ponto de ebulição do triclorosilano é consistente com as forças intermoleculares que existem entre as suas moléculas? (O calor molar de vaporização do triclorosilano é 28,8 kJ/mol.) (b) Que tipos de cristais o Si e o $SiO_2$ formam? (c) O silício apresenta uma estrutura cristalina igual à do diamante (ver Figura 11.28). Cada célula unitária cúbica (comprimento da aresta $a$ = 543 pm) contém oito átomos de silício. Se uma amostra pura de silício tiver $1,0 \times 10^{13}$ átomos de boro por $cm^3$ de amostra, quantos átomos de Si há para cada átomo de B nesta amostra? Esta amostra cumpre o grau de pureza de $10^{-9}$ requerido na construção de um *chip* de silício?

**11.130** O carbono e o silício pertencem ao grupo 14 da Tabela Periódica e têm a mesma configuração eletrônica de valência ($ns^2np^2$). Por que o dióxido de silício ($SiO_2$) tem um ponto de fusão muito superior ao do dióxido de carbono ($CO_2$)?

**11.131** Uma panela de pressão é um recipiente selado que permite a saída do vapor quando a sua pressão excede um valor predeterminado. Como este aparelho reduz o tempo necessário para cozinhar?

**11.132** Injeta-se uma amostra de 1,20 g de água em um balão de 5,00 L, onde se estabeleceu o vácuo a 65°C. Que porcentagem de água se transformará em vapor quando o sistema atingir o equilíbrio? Admita que o volume da água líquida é desprezível e que o vapor de água tem um comportamento ideal. A pressão de vapor da água a 65°C é 187,5 mmHg.

**11.133** Quais são as vantagens de cozinhar os vegetais com vapor em vez de cozinhá-los em água fervente?

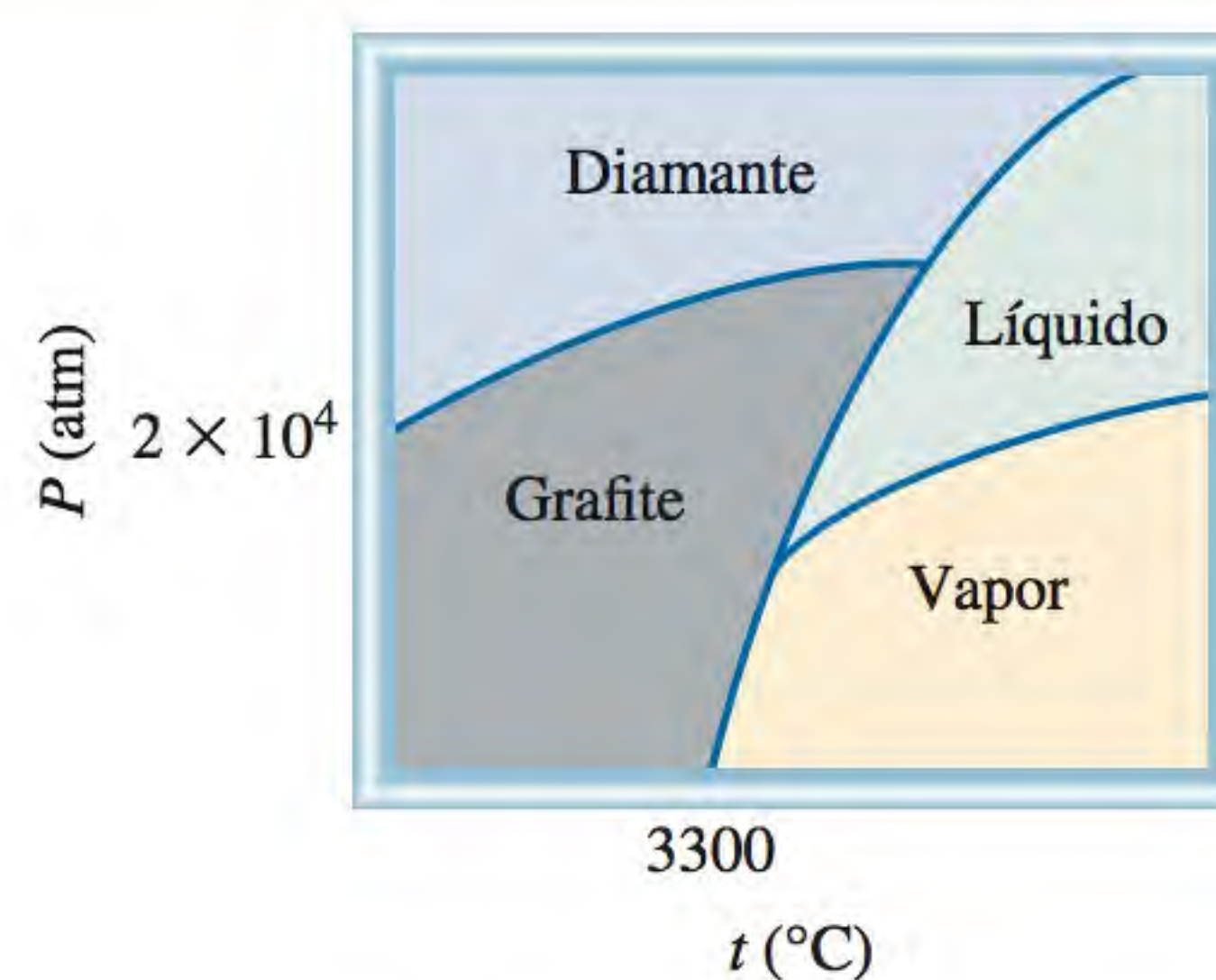
**11.134** A quantificação do grau de eficiência de empacotamento de esferas em células unitárias é chamada de *eficiência de empacotamento*, que é a porcentagem de espaço da célula ocupada pelas esferas. Calcule as eficiências de empacotamento de uma célula cúbica simples, uma célula cúbica de corpo centrado e uma célula cúbica de faces centradas. (*Sugestão:* observe a Figura 11.22 e utilize a expressão que representa o volume da esfera, que é $\frac{4}{3}\pi r^3$, em que $r$ é o raio da esfera.)

**11.135** Explique cada um dos seguintes fenômenos: (a) O argônio sólido (p.f. −189,2°C; p.e. −185,7°C) pode ser preparado pela imersão de um recipiente contendo argônio gasoso em nitrogênio líquido (p.e. −195,8°C) até a sua liquefação, seguida da ligação do recipiente a uma bomba de vácuo. (b) O ponto de fusão do ciclo-hexano ($C_6H_{12}$) aumenta com o aumento da pressão exercida sobre o ciclo-hexano sólido. (c) Algumas nuvens de grande altitude contêm gotas de água cuja temperatura é de −10°C. (d) Quando um pedaço de gelo seco é adicionado à água de um balão, forma-se uma névoa sobre a água.

**11.136** O argônio cristaliza em um arranjo cúbico de faces centradas a 40 K. Sabendo que o raio atômico do argônio é 191 pm, calcule a densidade do argônio sólido.

**11.137** Uma professora de química realizou essa misteriosa demonstração. Imediatamente antes da chegada dos estudantes à sala de aula, ela aqueceu até a fervura uma quantidade de água em um frasco Erlenmeyer. Ela retirou o frasco da chama e tapou-o com uma rolha de borracha. Após o início da aula, ela colocou o frasco na frente dos estudantes e anunciou que podia fazer a água ferver simplesmente esfregando um cubo de gelo pelas paredes exteriores do balão. Para a admiração de todos, a experiência funcionou. Dê uma explicação para este fenômeno.

**11.138** A partir do diagrama de fases do carbono apresentado a seguir, responda as seguintes questões: (a) Quantos pontos triplos há no diagrama e qual é o número de fases que coexistem em cada um desses pontos triplos? (b) Qual tem maior densidade, a grafite ou o diamante? (c) O diamante sintético pode ser produzido a partir da grafite. Utilizando o diagrama de fases, como você deve proceder para obter o diamante?

Diamante
Líquido
Grafite
Vapor
$P$ (atm)
$2 \times 10^4$
3300
$t$ (°C)

**11.139** Os treinadores de natação sugerem por vezes que uma gota de álcool (etanol) colocada em um ouvido obstruído com água "faz saltar a água". Explique esta ação do ponto de vista molecular.

**11.140** Utilize o conceito de forças intermoleculares para explicar por que a parte mais afastada de uma bengala sobe quando erguemos o cabo.

**11.141** Explique por que os criadores de cítricos borrifam as árvores com água para protegê-las do congelamento.

**11.142** Qual é a origem das manchas negras que ocorrem no interior das paredes de vidro de uma velha lâmpada de tungstênio? Qual é o objetivo de se introduzir argônio gasoso nestas lâmpadas?

**11.143** O composto diclorodifluorometano ($CCl_2F_2$) tem um ponto de ebulição normal de −30°C, uma temperatura crítica de 112°C e uma pressão crítica de 40 atm. Se o gás for comprimido até 18 atm a 20°C, ocorrerá a sua condensação? A sua resposta deverá ser ilustrada graficamente.

**11.144** Um estudante aqueceu um copo com água fria (em um tripé) com um Bico de Bunsen. Quando ligou o gás, ele percebeu que nas paredes exteriores do copo havia condensação de água. Explique o que aconteceu.

**11.145** Desenhe as curvas de resfriamento da água de 110°C até cerca de −10°C. Como você poderia mostrar também a formação de líquido super-resfriado abaixo de 0°C que em seguida resfria até virar gelo? A pressão está a 1 atm durante todo o processo. As curvas não precisam ser desenhadas de forma quantitativa.

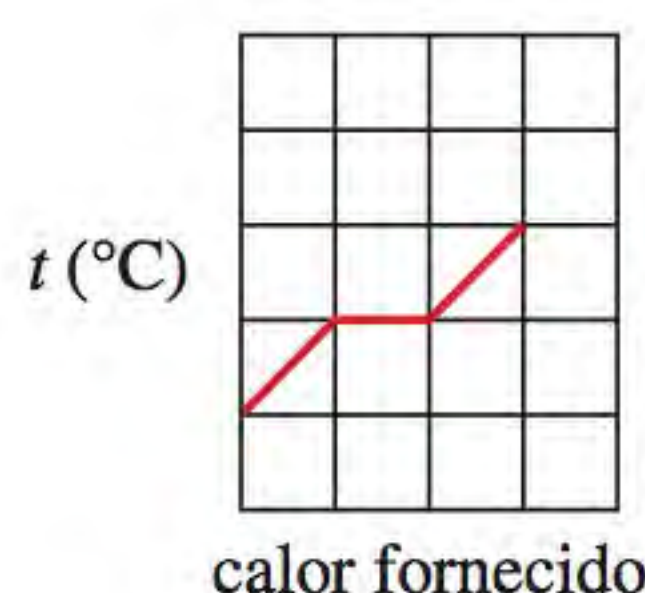
**11.146** O ferro cristaliza em uma rede cúbica. O comprimento da célula conforme determinado por difração de raios X é 286,7 pm. Dado que a densidade do ferro é 7,874 g/cm$^3$, calcule o número de Avogadro.

**11.147** O ponto de ebulição do metanol é 65,0°C e a entalpia de formação padrão do vapor de metanol é −201,2 kJ/mol. Calcule a pressão de vapor do metanol (em mmHg) a 25°C. (*Sugestão:* Consulte o Anexo 3 para outros dados termodinâmicos do metanol.)

**11.148** Um metal alcalino com a forma de um cubo com o comprimento de aresta de 0,171 cm é vaporizado em um recipiente de 0,843 L a 1235 K. A pressão de vapor é 19,2 mmHg. Identifique o metal ao calcular o raio atômico em picômetros e a densidade. (*Sugestão:* consulte as Figuras 8.5, 11.22 e 11.29 e um manual de química.)

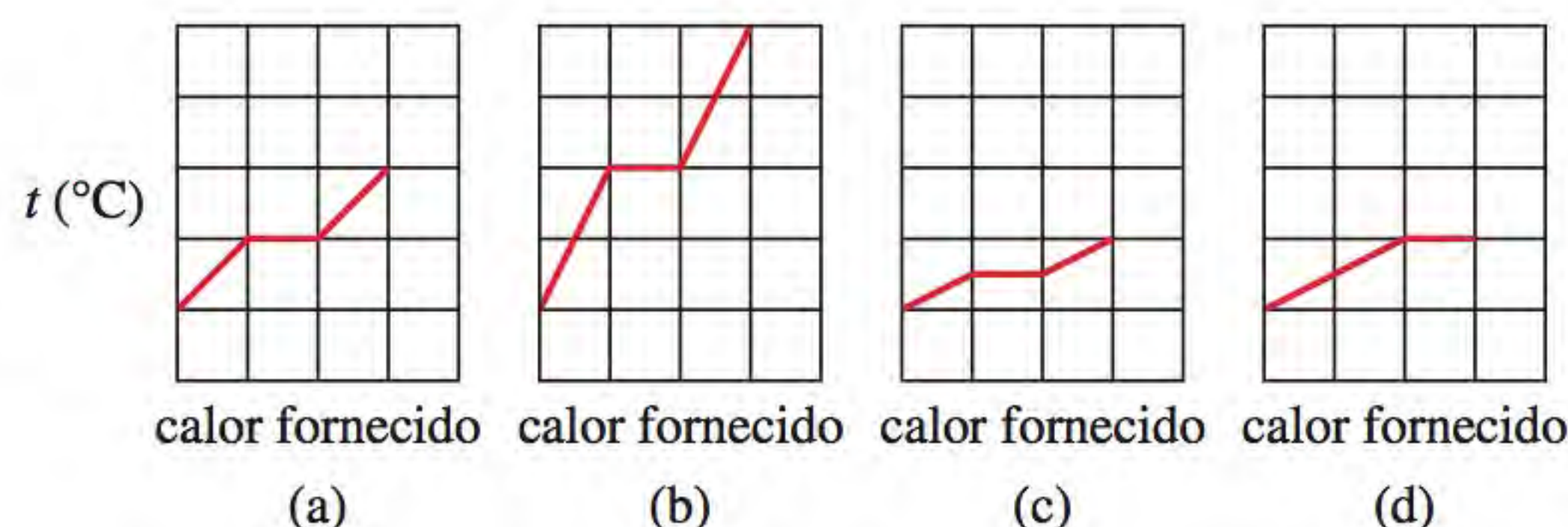
**11.149** Um vaso fechado com 9,6 L de volume contém 2,0 g de água. Calcule a temperatura (em °C) à qual apenas metade da água permanece na fase líquida. (Consulte a Tabela 5.3 para as pressões do vapor de água a diferentes temperaturas.)

**11.150** Uma amostra de água apresenta o seguinte comportamento quando é aquecida à velocidade constante:

t (°C)

calor fornecido

Se ao dobro da massa de água for fornecida a mesma quantidade de calor, diga qual dos gráficos a seguir representará melhor a variação de temperatura da amostra de água. Note que todos os gráficos apresentam as mesmas escalas.

t (°C)

calor fornecido (a) calor fornecido (b) calor fornecido (c) calor fornecido (d)

(Reproduzido com autorização de *Journal of Chemical Education*, Vol. 79, Nº 7, 2002, pp. 889-895; © 2002, Division of Chemical Education, Inc.)

**11.151** A condutividade do cobre metálico diminui com a temperatura, mas a de uma solução de $CuSO_4$ aumenta. Justifique.

**11.152** Pressupondo comportamento ideal, calcule a densidade de HF gasoso no seu ponto de ebulição normal (19,5°C). A densidade determinada experimentalmente sob as mesmas condições é 3,10 g/L. Justifique a discrepância entre os valores que você calculou e o resultado experimental.

## *Interpretação, modelagem e estimativa*

**11.153** O cálcio e o estrôncio cristalizam em células cúbicas de faces centradas. Qual é o metal que tem a maior densidade?

**11.154** A pressão de vapor de um líquido é mais sensível às mudanças de temperatura se $\Delta H_{vap}$ for pequeno ou grande?

**11.155** Estime o calor molar de vaporização de um líquido cuja pressão de vapor dobra quando a temperatura é elevada de 85°C para 95°C.

**11.156** Na Flórida, a temperatura e a umidade (relativa) em um dia de verão foram de 35°C e 65%, respectivamente. Qual seria o volume de água no alojamento de um estudante se todo o vapor de água fosse condensado em líquido?

## *Respostas dos exercícios*

**11.1** (a) Forças iônicas e de dispersão, (b) Forças de dispersão, (c) Forças dipolo-dipolo e de dispersão. **11.2** Apenas (c). **11.3** 10,50 g/cm$^3$. **11.4** 315 pm. **11.5** Dois. **11.6** 361 pm. **11.7** 369 mmHg. **11.8** 173 kJ.

# 12 Propriedades físicas das soluções

Um cubo de açúcar dissolvendo-se em água. As propriedades de uma solução são marcadamente diferentes das de seu solvente.



## Neste capítulo

- Começamos examinando os diferentes tipos de soluções que podem se formar a partir dos três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso. Também vamos caracterizar uma solução, de acordo com a quantidade de soluto presente, como insaturada, saturada e supersaturada. (12.1)
- Em seguida vamos estudar a formação de soluções em nível molecular e ver como as forças intermoleculares afetam a energética do processo de solução e a solubilidade. (12.2)
- Estudamos os quatro principais tipos de unidades de concentração – porcentagem em massa, fração molar, molaridade e molalidade – e as suas interconversões. (12.3)
- A temperatura geralmente tem um efeito marcado na solubilidade dos gases, bem como na dos líquidos e dos sólidos. (12.4)
- Veremos que a pressão não influencia a solubilidade dos líquidos nem dos sólidos, mas afeta consideravelmente a solubilidade dos gases. A relação quantitativa entre a solubilidade dos gases e a pressão é dada pela lei de Henry. (12.5)
- Vamos aprender que as propriedades físicas, como a pressão de vapor, o ponto de fusão, o ponto de ebulição e a pressão osmótica de uma solução dependem apenas da concentração e não da identidade do soluto. Estudamos primeiro essas propriedades coligativas e as suas aplicações em soluções não eletrolíticas. (12.6)
- Posteriormente ampliamos o nosso estudo das propriedades coligativas de soluções eletrolíticas e vamos analisar a influência da formação do par iônico sobre essas propriedades. (12.7)
- Terminamos o capítulo com um breve exame dos coloides – partículas maiores do que as moléculas individuais que se encontram dispersas em outro meio. (12.8)

A maior parte das reações químicas ocorre entre íons e moléculas dissolvidos em água ou outros solventes, e não entre sólidos, líquidos ou gases puros. Nos Capítulos 5 e 11 estudamos as propriedades dos gases, líquidos e sólidos. Neste capítulo, examinaremos as propriedades das soluções, concentrando-nos principalmente no papel que as forças intermoleculares têm na solubilidade e em outras propriedades físicas das soluções.

## 12.1 Tipos de soluções

Na Seção 4.1 consideramos que uma solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. Uma vez que nesta definição não há restrições quanto à natureza das substâncias envolvidas, podemos distinguir seis tipos de soluções, dependendo dos estados iniciais (sólido, líquido ou gasoso) dos componentes da solução. Na Tabela 12.1 são mostrados exemplos de cada um destes tipos.

Neste capítulo, vamos concentrar a nossa atenção nas soluções que envolvem pelo menos um componente líquido – isto é, soluções gás-líquido, líquido-líquido e sólido-líquido. Nestas, o líquido mais frequentemente usado como solvente é a água, o que não é de admirar.

Os químicos também caracterizam as soluções pela sua capacidade de dissolver um soluto. *Uma solução que contenha a máxima quantidade de um soluto em um dado solvente, a uma dada temperatura, é chamada de* ***solução saturada***. Uma ***solução insaturada*** *é a que contém menos soluto do que é capaz de dissolver.* Um terceiro tipo, uma ***solução supersaturada***, *é a que contém uma quantidade maior de soluto do que a existente em uma solução saturada.* As soluções supersaturadas não são muito estáveis. Com o passar do tempo, uma parte do soluto de uma solução supersaturada sairá da solução e formará cristais. A ***cristalização*** é *o processo em que um soluto dissolvido separa-se da solução para formar cristais* (Figura 12.1). Note que tanto a precipitação quanto a cristalização descrevem a separação do excesso de substância sólida de uma solução

**Tabela 12.1** Tipos de soluções

| Componente 1 | Componente 2 | Estado da solução resultante | Exemplos |
|---|---|---|---|
| Gás | Gás | Gás | Ar |
| Gás | Líquido | Líquido | Água gaseificada ($CO_2$ dissolvido em água) |
| Gás | Sólido | Sólido | $H_2$ dissolvido em paládio |
| Líquido | Líquido | Líquido | Etanol dissolvido em água |
| Sólido | Líquido | Líquido | NaCl dissolvido em água |
| Sólido | Sólido | Sólido | Bronze (Cu/Zn), solda (Sn/Pb) |

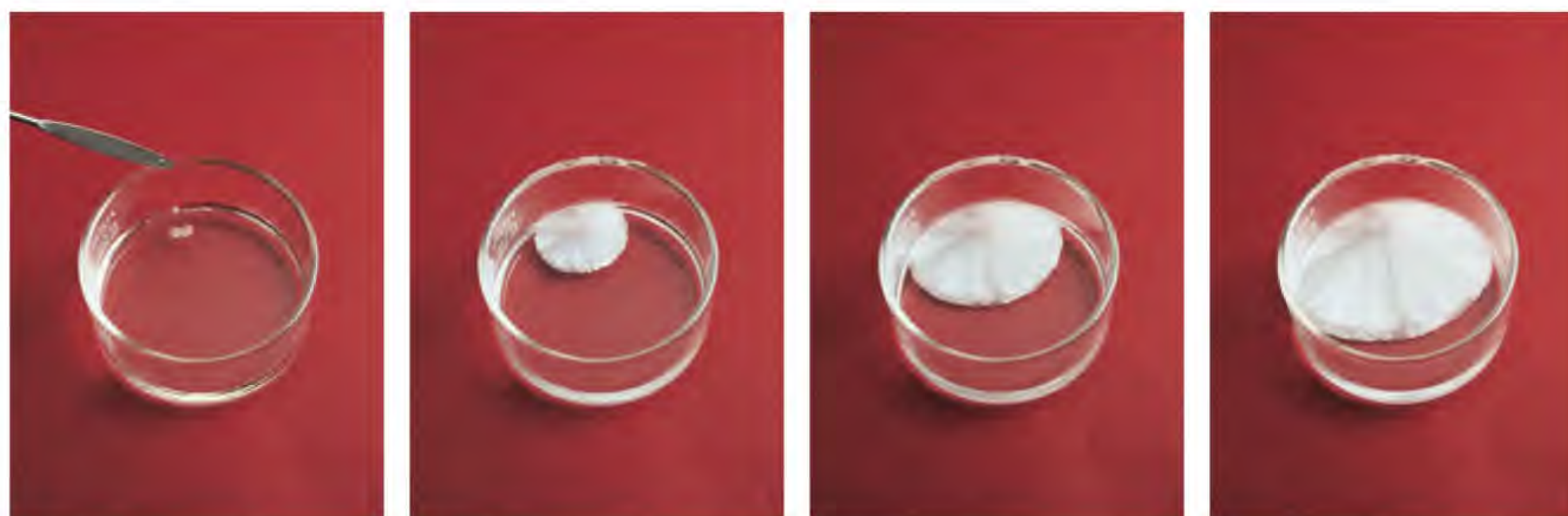



**Figura 12.1** Em uma solução supersaturada de acetato de sódio (à esquerda), rapidamente se formam cristais de acetato de sódio após a adição de um pequeno cristal.

supersaturada. No entanto, os sólidos formados por estes processos diferem na sua aparência. Em geral, pensamos nos precipitados sendo constituídos por pequenas partículas, enquanto os cristais podem ser maiores e bem formados.

## 12.2 Abordagem molecular do processo de dissolução

Na Seção 6.6 discutimos o processo de dissolução do ponto de vista macroscópico.

As atrações intermoleculares que mantêm as moléculas próximas umas das outras nos sólidos e líquidos também desempenham um papel fundamental na formação de soluções. Quando uma substância (o soluto) se dissolve em outra (o solvente), as partículas do soluto dispersam-se pelo solvente. As partículas do soluto vão ocupar posições que são normalmente ocupadas por moléculas do solvente. A facilidade com que uma partícula de soluto substitui uma molécula de solvente depende das intensidades relativas de três tipos de interações:

- interação solvente-solvente
- interação soluto-soluto
- interação solvente-soluto.

Para simplificar, podemos imaginar que o processo de dissolução ocorre em três etapas (Figura 12.2). A etapa 1 envolve a separação das moléculas do solvente, e a etapa 2, a separação das moléculas do soluto. Estas etapas necessitam de energia para vencer as forças intermoleculares atrativas; portanto, são endotérmicos. Na etapa 3 as moléculas do solvente e do soluto misturam-se. Este processo pode ser exotérmico ou endotérmico. A entalpia de dissolução $\Delta H_{\text{diss}}$ é dada por

Essa equação é uma aplicação da lei de Hess.

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Se a atração soluto-solvente for mais forte do que as atrações solvente-solvente e soluto-soluto, o processo de dissolução é favorável ou exotérmico ($\Delta H_{\text{diss}} < 0$). Se a interação soluto-solvente for mais fraca do que as interações solvente-solvente e soluto-soluto, então o processo de dissolução é endotérmico ($\Delta H_{\text{diss}} > 0$).

Podemos perguntar por que um soluto se dissolve em um solvente se a atração entre as suas próprias moléculas é mais forte do que a atração soluto-solvente. O processo de dissolução, tal como todos os processos químicos e físicos, depende de dois fatores. Um deles é a energia, que determina se o processo de dissolução é exotérmico ou endotérmico. O segundo fator é a tendência intrínseca para a desordem que se observa em todos os processos naturais. Da mesma maneira que um baralho de cartas novas fica desordenado depois de embaralhado várias vezes, quando as moléculas do soluto e do solvente se misturam para formar a solução, há um aumento da desordem. No estado puro, o solvente e o

Solvente
Etapa 1 $\Delta H_1$
Etapa 2 $\Delta H_2$
Soluto
Etapa 3 $\Delta H_3$
Solução

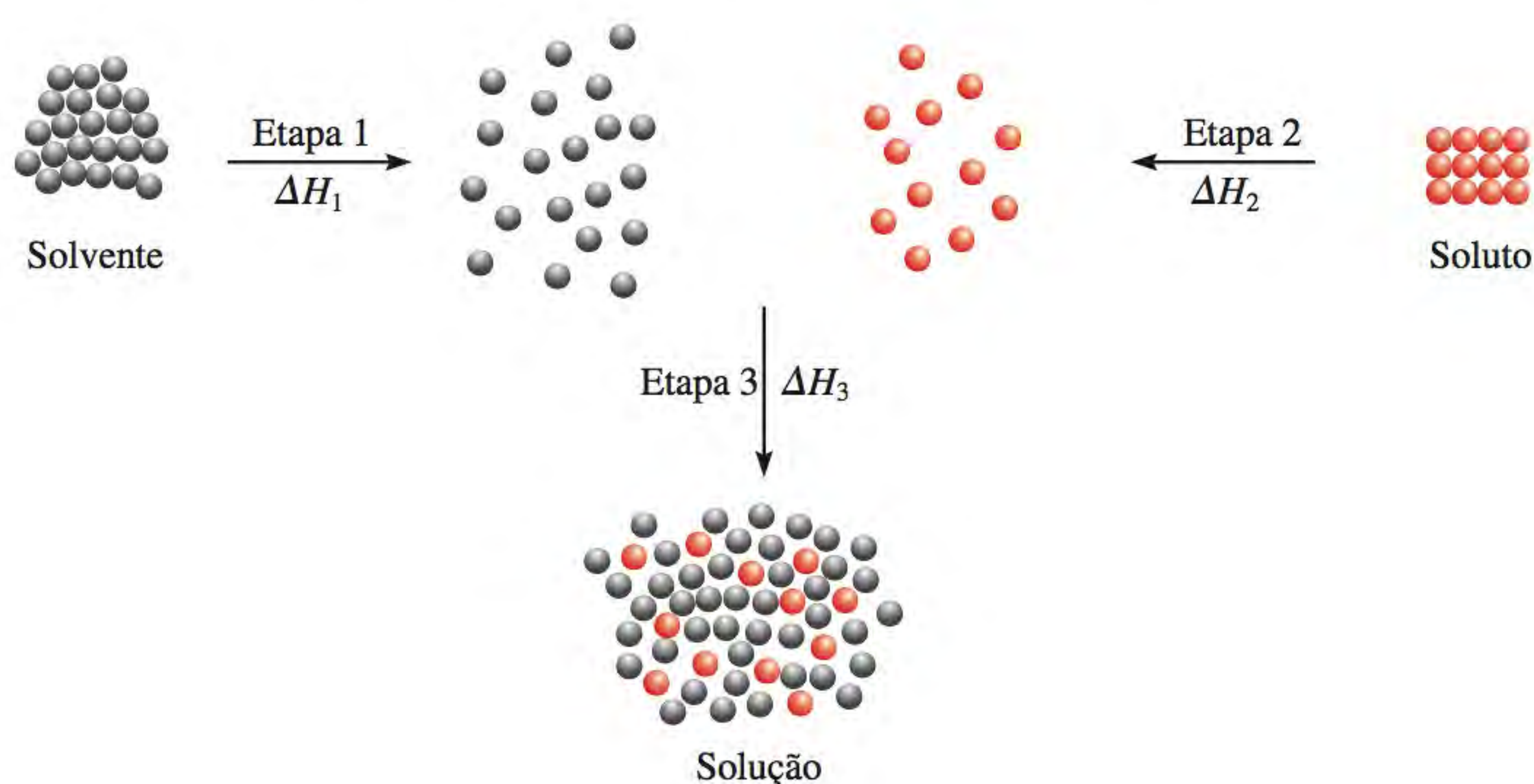



**Figura 12.2** Do ponto de vista molecular, o processo de dissolução ocorre em três etapas: primeiro as moléculas do solvente e do soluto são separadas (etapas 1 e 2). Depois as moléculas do solvente e do soluto são misturadas (etapa 3).

soluto possuem uma certa ordem, caracterizada pela disposição mais ou menos regular dos átomos, das moléculas ou dos íons no espaço tridimensional. Grande parte desta ordem é destruída quando o soluto se dissolve no solvente (ver Figura 12.2). Portanto, o processo de dissolução é acompanhado por um aumento da desordem. É este aumento da desordem do sistema que favorece a solubilidade de qualquer substância, mesmo se o processo de dissolução for endotérmico.

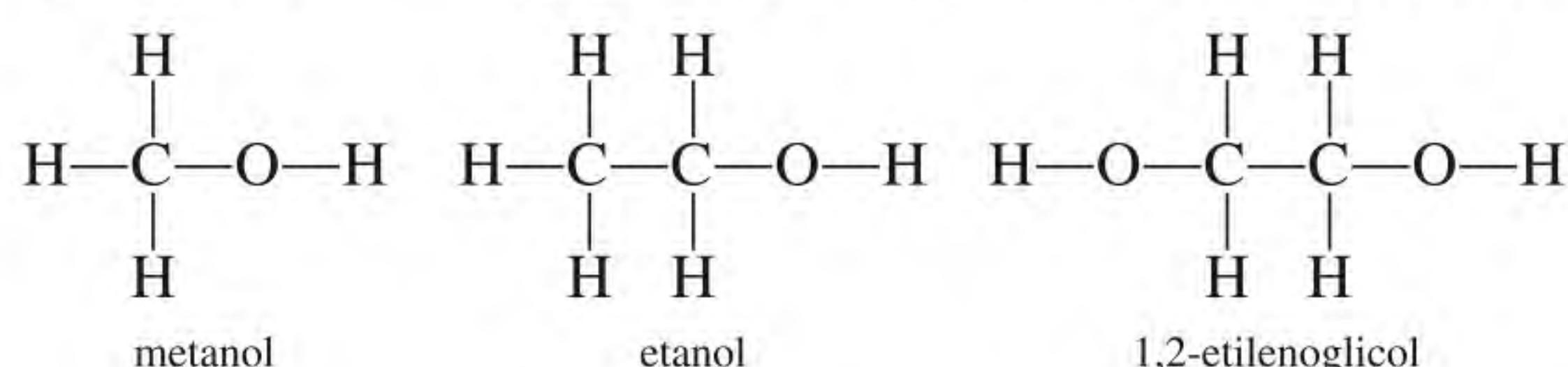
A solubilidade é uma medida da quantidade de soluto que, a uma dada temperatura, se dissolve em um solvente. O ditado "semelhante dissolve semelhante" é útil para prever a solubilidade de uma substância em um dado solvente. Esta expressão significa que, se duas substâncias apresentam forças intermoleculares de mesmo tipo e intensidade, são muito provavelmente solúveis uma na outra. Por exemplo, tanto o tetracloreto de carbono ($CCl_4$) como o benzeno ($C_6H_6$) são líquidos apolares. As únicas forças intermoleculares presentes nestas substâncias são as forças de dispersão (ver Seção 11.2). Quando estes dois líquidos se misturam, prontamente se dissolvem um no outro, porque a atração entre as moléculas de $CCl_4$ e de $C_6H_6$ é da mesma ordem de grandeza da atração entre as moléculas de $CCl_4$ e entre as moléculas de $C_6H_6$. Diz-se que dois líquidos são ***miscíveis*** *se forem completamente solúveis um no outro em todas as proporções*. Os álcoois, como o metanol, o etanol e o 1,2-etilenoglicol, são miscíveis com a água porque podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água:

**Animação**
**Dissolução de um composto iônico e de um composto covalente**

```
   H               H  H                   H  H
   |               |  |                   |  |
H—C—O—H       H—C—C—O—H          H—O—C—C—O—H
   |               |  |                   |  |
   H               H  H                   H  H
 metanol          etanol             1,2-etilenoglicol
```

$CH_3OH$

$C_2H_5OH$

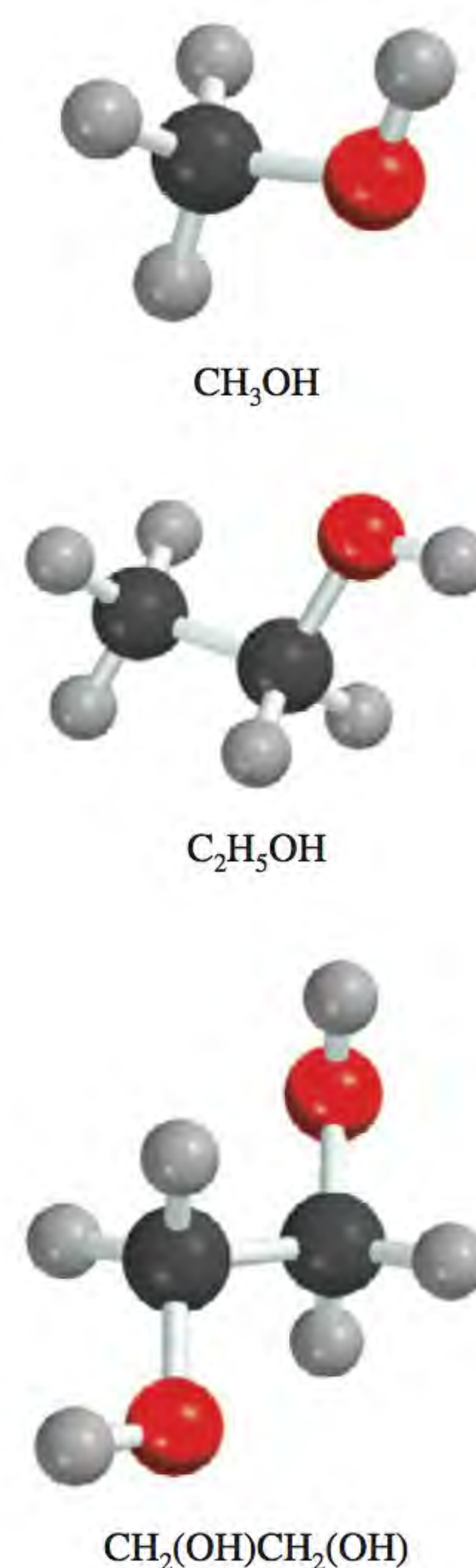
$CH_2(OH)CH_2(OH)$

Quando o cloreto de sódio se dissolve em água, os íons em solução são estabilizados por hidratação, a qual envolve interações íon-dipolo. Em geral, prevemos que os compostos iônicos sejam mais solúveis em solventes polares, como a água, a amônia líquida ou o fluoreto de hidrogênio líquido, do que em solventes apolares, como o benzeno ou o tetracloreto de carbono. Uma vez que as moléculas dos solventes apolares têm momento de dipolo zero, elas não podem solvatar com eficiência os íons $Na^+$ e $Cl^-$. (A ***solvatação*** *é o processo em que um íon ou uma molécula é rodeado por moléculas do solvente, que se orientam de uma maneira específica*. O processo é chamado de *hidratação* quando o solvente é a água.) A interação intermolecular predominante entre íons e compostos apolares é a interação íon-dipolo induzido, a qual é muito mais fraca do que a interação íon-dipolo. Consequentemente, os compostos iônicos em geral apresentam uma solubilidade muito baixa em solventes apolares.

O Exemplo 12.1 mostra como prever a solubilidade com base no conhecimento das forças intermoleculares no soluto e no solvente.

## Exemplo 12.1

Preveja as solubilidades relativas nos seguintes casos: (a) Bromo ($Br_2$) em benzeno ($C_6H_6$, $\mu = 0$ D) e em água ($\mu = 1,87$ D), (b) KCl em tetracloreto de carbono ($CCl_4$, $\mu = 0$ D) e em amônia líquida ($NH_3$, $\mu = 1,46$ D), (c) formaldeído ($CH_2O$) em dissulfeto de carbono ($CS_2$, $\mu = 0$ D) e em água.

***Estratégia*** Para prever solubilidades, lembre o ditado: semelhante dissolve semelhante. Um soluto apolar se dissolverá em um solvente apolar; geralmente, os compostos iônicos se dissolverão em solventes polares devido a interações íon-dipolo favoráveis; os solutos que podem formar ligações de hidrogênio com um determinado solvente terão solubilidade elevada nesse solvente.

(*Continua*)

$CH_2O$

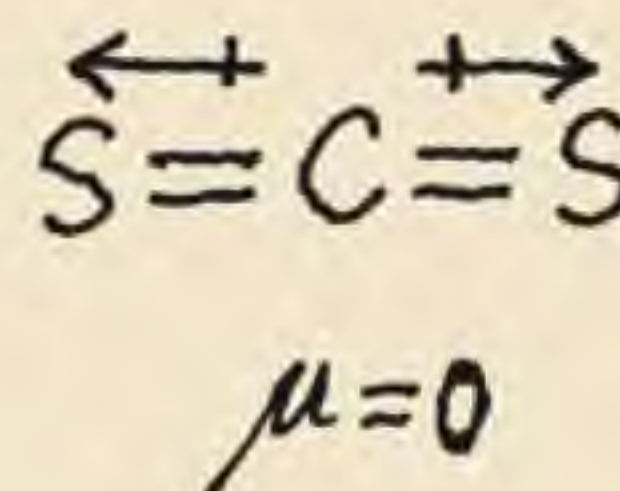
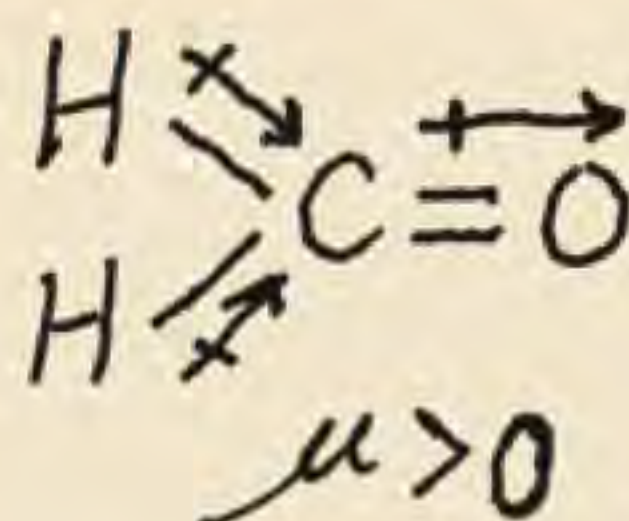
Problema semelhante: 12.11.

(*Continua*)

***Solução*** (a) $Br_2$ é uma molécula apolar e, portanto, deve ser mais solúvel em $C_6H_6$, que também é apolar, do que em água. As forças de dispersão são as únicas forças intermoleculares entre $Br_2$ e $C_6H_6$.

(b) KCl é um composto iônico. Para que ele se dissolva, os íons $K^+$ e $Cl^-$ devem ser estabilizados por interações íon-dipolo. Uma vez que $CCl_4$ tem momento de dipolo zero, KCl deve ser mais solúvel em $NH_3$ líquido, uma molécula polar com elevado momento de dipolo.

(c) Uma vez que $CH_2O$ é uma molécula polar e $CS_2$ (uma molécula linear) é apolar,

$\mu > 0$ $\mu = 0$

as forças entre as moléculas de $CH_2O$ e $CS_2$ são forças de dispersão e forças do tipo dipolo-dipolo induzido. Por outro lado, $CH_2O$ pode formar ligações de hidrogênio com a água e, por isso, deve ser mais solúvel neste solvente.

***Exercício*** O iodo ($I_2$) é mais solúvel em água ou em dissulfeto de carbono ($CS_2$)?

### *Revisão de conceitos*

Qual das seguintes espécies deve ser mais solúvel em benzeno do que em água: $C_4H_{10}$, HBr, $KNO_3$, $P_4$?

## 12.3 Unidades de concentração

O estudo quantitativo de uma solução implica o conhecimento da sua *concentração*, isto é, da quantidade de soluto presente em uma dada quantidade de solução. Os químicos usam várias unidades de concentração, cada qual com as suas vantagens e limitações. Examinemos as quatro unidades de concentração mais usadas: porcentagem em massa, fração molar, molaridade e molalidade.

### Tipos de unidades de concentração

#### Porcentagem em massa

A ***porcentagem em massa*** (também chamada de *porcentagem em peso* ou *porcentagem ponderal*) é definida como *a razão entre a massa de um soluto e a massa da solução, multiplicada por 100%:*

$$\text{porcentagem em massa} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa do soluto} + \text{massa do solvente}} \times 100\%$$

ou

$$\text{porcentagem em massa} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100\% \qquad (12.1)$$

A porcentagem em massa não tem unidades porque é uma razão entre duas grandezas da mesma espécie.

## Exemplo 12.2

Dissolveu-se uma amostra de 0,892 g de cloreto de potássio (KCl) em 54,6 g de água. Qual é a porcentagem em massa de KCl na solução?

***Estratégia*** É dada a massa de um soluto dissolvida em uma certa quantidade de solvente. Portanto, podemos calcular a porcentagem em massa de KCl usando a Equação (12.1).

***Solução*** Escrevemos

$$\begin{aligned}\text{porcentagem em massa de KCl} &= \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100\% \\ &= \frac{0{,}892\text{ g}}{0{,}892\text{ g} + 54{,}6\text{ g}} \times 100\% \\ &= 1{,}61\%\end{aligned}$$

Problema semelhante: 12.15.

***Exercício*** Uma amostra de 6,44 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) foi dissolvida em 80,1 g de benzeno ($C_6H_6$). Calcule a porcentagem em massa do naftaleno nesta solução.

### Fração molar (*X*)

O conceito de fração molar foi introduzido na Seção 5.6. A fração molar de um componente de uma solução, por exemplo, do componente A, é escrita $X_A$ e definida como

$$\text{fração molar do componente A} = X_A = \frac{\text{mols de A}}{\text{soma dos mols de todos os componentes}}$$

A fração molar não tem unidades, porque também é uma razão entre grandezas da mesma espécie.

### Molaridade (*M*)

Na Seção 4.5 definiu-se a molaridade como o número de mols de soluto em um litro de solução, isto é,

Para cálculos que envolvam molaridade, ver Exemplos 4.7 e 4.8 na página 146.

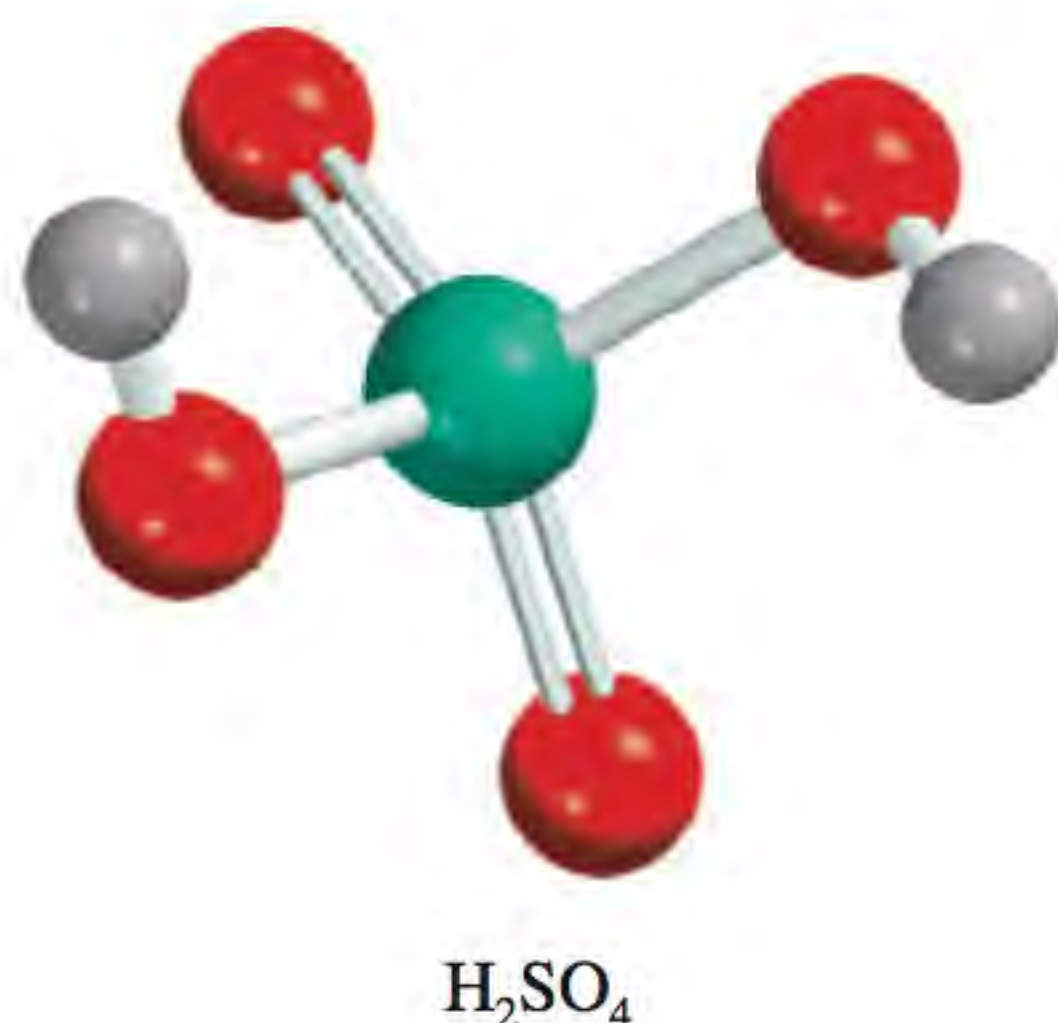
$$\text{molaridade} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}}$$

Então, a molaridade tem unidades de mol/L.

### Molalidade (*m*)

A ***molalidade*** *é o número de mols de soluto dissolvidos em 1 kg (1000 g) de solvente* – isto é,

$$\text{molalidade} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{massa do solvente (kg)}} \qquad (12.2)$$

Por exemplo, para preparar uma solução aquosa de sulfato de sódio ($Na_2SO_4$) 1 *molal*, ou 1 *m*, precisamos dissolver 1 mol (142,0 g) da substância em 1000 g (1 kg) de água. O volume final da solução pode ser maior ou menor do que 1000 mL, dependendo da natureza da interação soluto-solvente. Também é possível, embora pouco provável, que o volume final seja igual a 1000 mL.

O Exemplo 12.3 mostra como calcular a molalidade de uma solução.

$H_2SO_4$

## Exemplo 12.3

Calcule a molalidade de uma solução de ácido sulfúrico contendo 24,4 g de ácido sulfúrico em 198 g de água. A massa molar do ácido sulfúrico é 98,09 g.

***Estratégia*** Para calcular a molalidade de uma substância, precisamos saber o número de mols de soluto e a massa do solvente em quilogramas.

***Solução*** A definição de molalidade ($m$) é

$$m = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{massa do solvente (kg)}}$$

Primeiro encontramos o número de mols de ácido sulfúrico em 24,4 g do ácido, usando a sua massa molar como fator de conversão.

$$\text{mols de } H_2SO_4 = 24{,}4 \text{ g } \cancel{H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98{,}09 \text{ g } \cancel{H_2SO_4}}$$
$$= 0{,}249 \text{ mol } H_2SO_4$$

A massa de água é igual a 198 g, ou 0,198 kg. Portanto,

$$m = \frac{0{,}249 \text{ mol } H_2SO_4}{0{,}198 \text{ kg } H_2O}$$
$$= 1{,}26\ m$$

Problema semelhante: 12.17.

***Exercício*** Qual é a molalidade de uma solução que contém 7,78 g de ureia [$(NH_2)_2CO$] em 203 g de água?

## Comparação das unidades de concentração

A escolha das unidades de concentração depende do objetivo do experimento. Por exemplo, a fração molar não é usada para exprimir concentrações de soluções para titulações ou análises gravimétricas, mas é apropriada para calcular pressões parciais de gases (ver Seção 5.6) e para lidar com pressões de vapor de soluções (discutidas mais adiante neste capítulo).

A vantagem da molaridade é que, em geral, é mais fácil medir o volume de uma solução, usando balões volumétricos rigorosamente calibrados, do que pesar o solvente, tal como vimos na Seção 4.5. Por isso, prefere-se utilizar a molaridade em vez da molalidade. Por outro lado, a molalidade é independente da temperatura, porque a concentração é expressa em número de mols de soluto e massa do solvente. O volume de uma solução aumenta com a temperatura, de modo que uma solução que é 1,0 *M* a 25°C pode tornar-se 0,97 *M* a 45°C, devido ao aumento de volume no aquecimento. Esta dependência da concentração em relação à temperatura pode afetar significativamente a precisão dos resultados de uma experiência. Assim, às vezes é preferível usar a molalidade em vez da molaridade.

A porcentagem em massa é semelhante à molalidade no que diz respeito à independência da temperatura e, uma vez que é definida em termos da razão entre a massa do soluto e a massa da solução, não precisamos saber a massa molar do soluto para calculá-la.

Por vezes, é necessário converter uma unidade de concentração em outra; por exemplo, a mesma solução pode ser utilizada em experimentos diferentes,

havendo então a necessidade de usar unidades de concentração diferentes para os cálculos. Suponha que queremos exprimir a concentração de uma solução de glicose ($C_6H_{12}O_6$) 0,396 *m* em molaridade. Sabemos que há 0,396 mol de glicose em 1000 g de solvente e precisamos determinar o volume desta solução para calcular a molaridade. Primeiro calculamos a massa da solução a partir da massa molar da glicose:

$$\left(0{,}396 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \times \frac{180{,}2 \text{ g}}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right) + 1000 \text{ g } H_2O = 1071 \text{ g}$$

O próximo passo é determinar experimentalmente a densidade da solução, que é de 1,16 g/mL. Podemos agora calcular o volume da solução em litros escrevendo

$$\begin{aligned} \text{volume} &= \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} \\ &= \frac{1071 \text{ g}}{1{,}16 \text{ g/mL}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \\ &= 0{,}923 \text{ L} \end{aligned}$$

Finalmente, a molaridade da solução é dada por

$$\begin{aligned} \text{molaridade} &= \frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}} \\ &= \frac{0{,}396 \text{ mol}}{0{,}923 \text{ L}} \\ &= 0{,}429 \text{ mol/L} = 0{,}429\ M \end{aligned}$$

Como podemos verificar, a densidade da solução serve como um fator de conversão entre a molalidade e a molaridade.

Os Exemplos 12.4 e 12.5 ilustram a conversão de unidades de concentração.

## Exemplo 12.4

A densidade de uma solução aquosa 2,45 *M* de metanol ($CH_3OH$) é 0,976 g/mL. Qual é a molalidade da solução? A massa molar do metanol é 32,04 g.

***Estratégia*** Para calcular a molalidade, precisamos saber o número de mols de metanol e a massa do solvente em quilogramas. Supomos que temos 1 L de solução, assim, o número de mols de metanol é 2,45 mol.

$$m = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{massa de solvente (kg)}}$$

queremos calcular ($m$); dado (mols de soluto); precisamos encontrar (massa de solvente)

***Solução*** O primeiro passo consiste em calcular a massa de água contida em 1 L de solução, usando a densidade como fator de conversão. A massa total de 1 L de uma solução 2,45 *M* de metanol é

$$1 \text{ L solução} \times \frac{1000 \text{ mL solução}}{1 \text{ L solução}} \times \frac{0{,}976 \text{ g}}{1 \text{ L solução}} = 976 \text{ g}$$

(*Continua*)

$CH_3OH$

(*Continuação*)

Como esta solução contém 2,45 mols de metanol, a quantidade de água (solvente) na solução é

$$\text{massa de } H_2O = \text{massa de solução} - \text{massa de soluto}$$
$$= 976 \text{ g} - \left(2{,}45 \text{ mol } CH_3OH \times \frac{32{,}04 \text{ g } CH_3OH}{1 \text{ mol } CH_3OH}\right)$$
$$= 898 \text{ g}$$

A molalidade da solução pode ser calculada convertendo 898 g em 0,898 kg:

$$\text{molalidade} = \frac{2{,}45 \text{ mol } CH_3OH}{0{,}898 \text{ kg } H_2O}$$
$$= 2{,}73\ m$$

Problemas semelhantes: 12.18(a), 12.19.

***Exercício*** Calcule a molalidade de uma solução 5,86 *M* de etanol ($C_2H_5OH$) cuja densidade é 0,927 g/mL.

## Exemplo 12.5

Calcule a molalidade de uma solução aquosa de ácido fosfórico ($H_3PO_4$) 35,4% (em massa). A massa molar do ácido fosfórico é 97,99 g.

$H_3PO_4$

***Estratégia*** Para resolver este tipo de problema, é conveniente supor que dispomos de 100,0 g de solução. Se a massa de ácido fosfórico é 35,4%, ou 35,4 g, a porcentagem em massa e a massa de água devem ser 100,0% − 35,4% = 64,6% e 64,6 g, respectivamente.

***Solução*** A partir da massa molar de ácido fosfórico, podemos calcular a molalidade em dois passos, conforme o Exemplo 12.3. Primeiro calculamos o número de mols de ácido fosfórico em 35,4 g de ácido

$$\text{mols de } H_3PO_4 = 35{,}4 \text{ g } H_3PO_4 \times \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{97{,}99 \text{ g } H_3PO_4}$$
$$= 0{,}361 \text{ mol } H_3PO_4$$

A massa de água é 64,6 g ou 0,0646 kg. Portanto, a molalidade é dada por

$$\text{molalidade} = \frac{0{,}361 \text{ mol } H_3PO_4}{0{,}0646 \text{ kg } H_2O}$$
$$= 5{,}59\ m$$

Problema semelhante: 12.18(b).

***Exercício*** Calcule a molalidade de 44,6% (em massa) de uma solução aquosa de cloreto de sódio.

### *Revisão de conceitos*

Preparou-se uma solução a 20°C e a sua concentração é expressa em três unidades: porcentagem em massa, molalidade e molaridade. A solução foi depois aquecida até 88°C. Qual das unidades de concentração se alterará (aumentar ou diminuir)?

## 12.4 Efeito da temperatura na solubilidade

Lembre-se de que a solubilidade é definida como a quantidade máxima de um soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente *a uma dada*

*temperatura*. A temperatura afeta a solubilidade da maioria das substâncias. Nesta seção consideramos o efeito da temperatura na solubilidade de sólidos e gases.

## Solubilidade dos sólidos e temperatura

A Figura 12.3 mostra a dependência da solubilidade de alguns compostos iônicos em água com relação à temperatura. Na maior parte dos casos, embora não em todos, a solubilidade de uma substância sólida aumenta com a temperatura. Contudo, não há uma correlação evidente entre o sinal de $\Delta H_{diss}$ e a variação da solubilidade com a temperatura. Por exemplo, o processo de dissolução do $CaCl_2$ é exotérmico e o do $NH_4NO_3$ é endotérmico. Mas a solubilidade de ambos os compostos aumenta quando a temperatura aumenta. Em geral, a melhor maneira de determinar o efeito da temperatura na solubilidade é experimentalmente.

### Cristalização fracionada

A dependência da solubilidade dos sólidos com relação à temperatura varia consideravelmente, conforme mostra a Figura 12.3. A solubilidade do $NaNO_3$, por exemplo, aumenta rapidamente com a temperatura, enquanto a do NaCl pouco varia. Este comportamento tão diferenciado permite a obtenção de substâncias puras a partir de misturas. A ***cristalização fracionada*** é a *separação de uma mistura de substâncias nos seus componentes puros com base nas suas diferentes solubilidades.*

Suponhamos que temos uma amostra de 90 g de $KNO_3$, contaminada com 10 g de NaCl. Para purificar a amostra de $KNO_3$, dissolvemos a mistura em 100 mL de água a 60°C e depois resfriamos gradualmente a solução até 0°C. A esta temperatura, as solubilidades do $KNO_3$ e do NaCl são 12,1 g/100 g $H_2O$ e 34,2 g/100 g $H_2O$, respectivamente. Então, (90 − 12) g, ou 78 g de $KNO_3$ separam-se da solução por cristalização, mas todo o NaCl permanece dissolvido (Figura 12.4). Desta maneira, podemos obter cerca de 90% da quantidade original de $KNO_3$ na forma pura. Os cristais de $KNO_3$ podem ser separados da solução por filtração.

Muitos dos compostos sólidos orgânicos e inorgânicos utilizados no laboratório são purificados por cristalização fracionada. Em geral, este método funciona melhor se o composto a ser purificado tiver uma curva de solubilidade

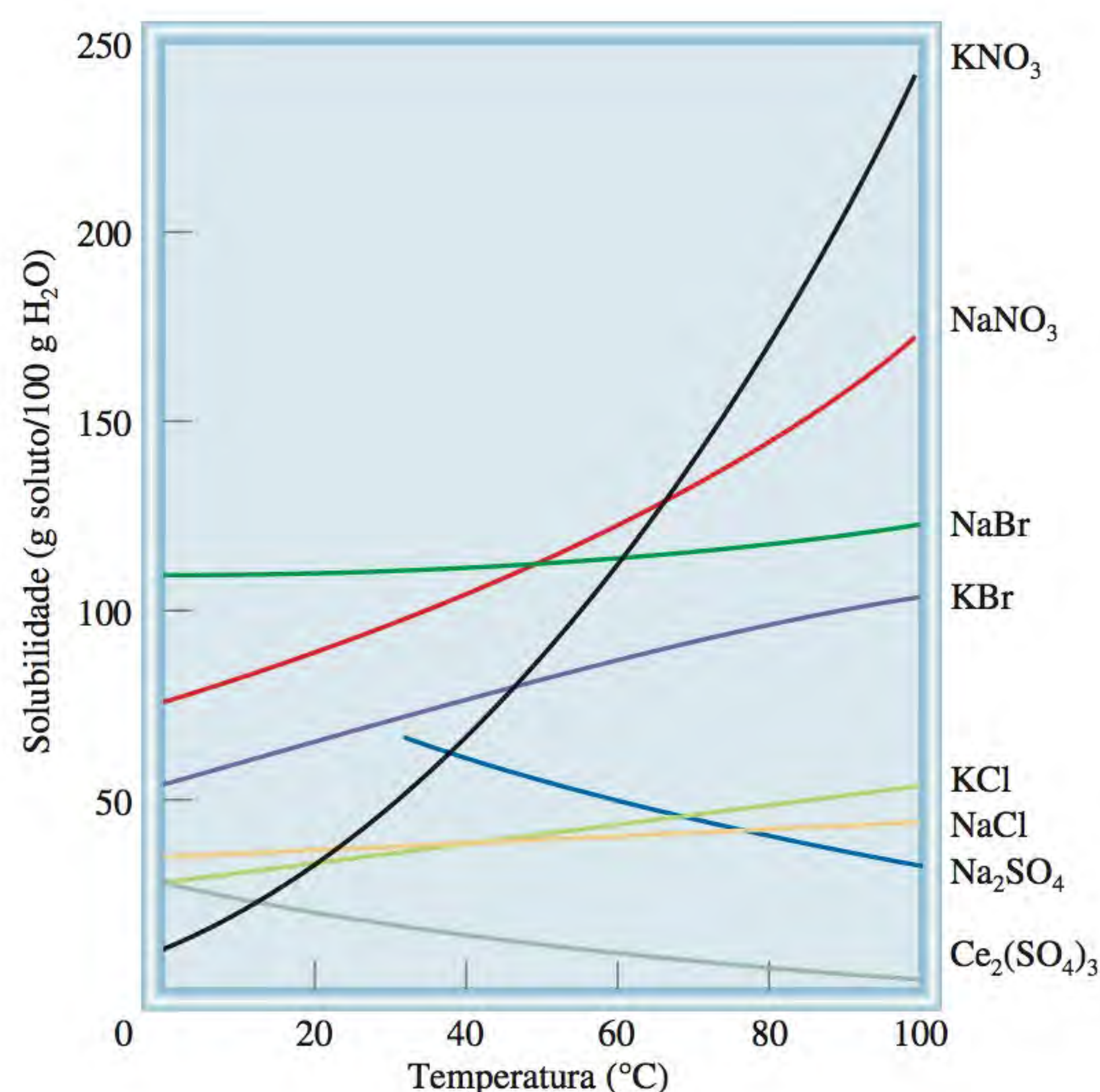
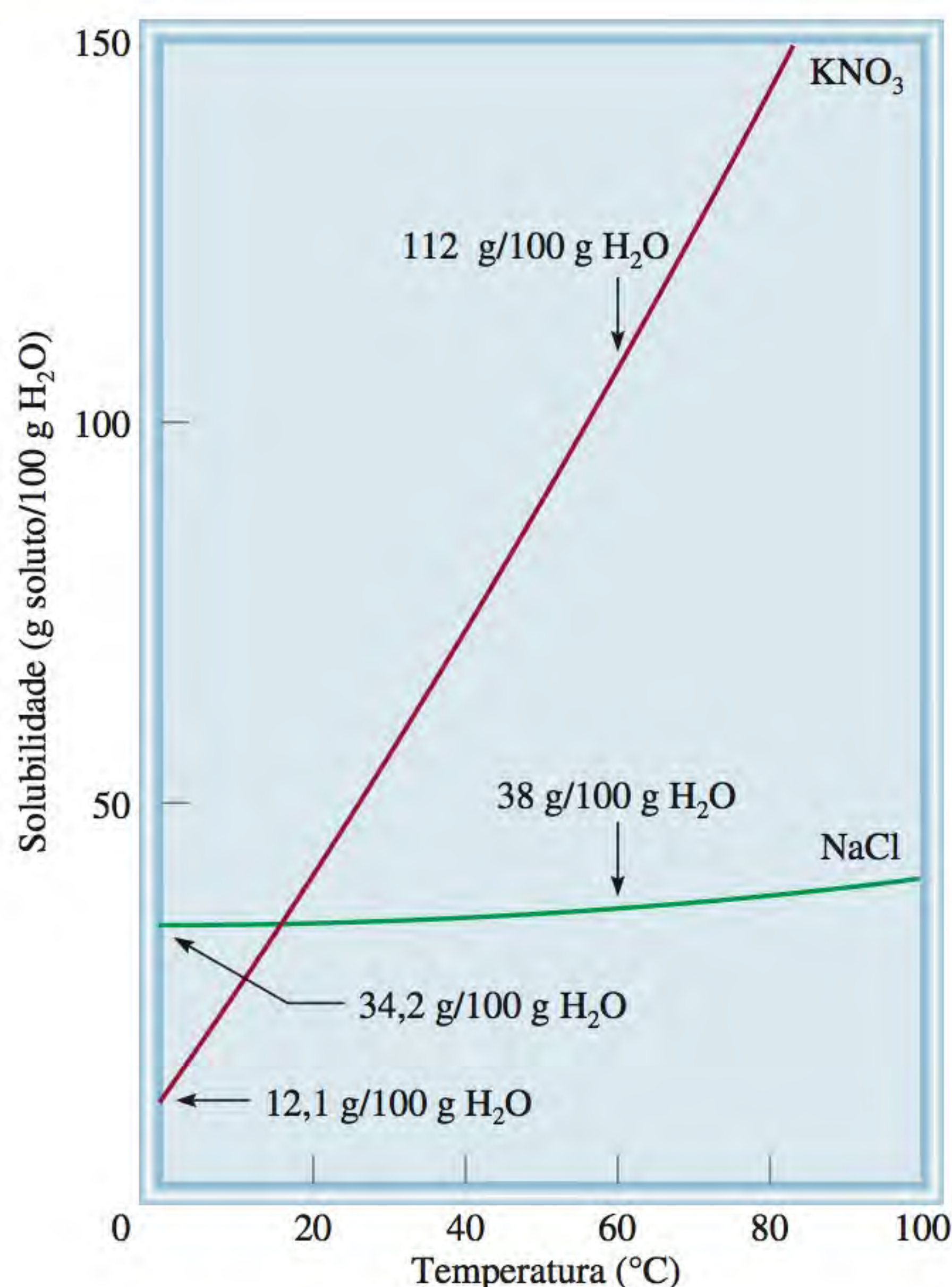



**Figura 12.3** Dependência da solubilidade de alguns compostos iônicos em água com relação à temperatura.

**Figura 12.4** Solubilidades do $KNO_3$ e do NaCl a 0°C e a 60°C. A diferença de dependência com relação à temperatura permite isolar um destes compostos de uma solução que contenha os dois por meio da cristalização fracionada.

muito acentuada, isto é, se ele for consideravelmente mais solúvel a altas temperaturas do que a baixas. Do contrário, uma quantidade apreciável do composto permanece dissolvida à medida que a solução é resfriada. A cristalização fracionada também funciona bem se a quantidade de impurezas em solução for relativamente pequena.

### Revisão de conceitos

Usando a Figura 12.3, coloque os sais de potássio em ordem crescente de solubilidade a 40°C.

## Solubilidade dos gases e temperatura

A solubilidade dos gases em água normalmente diminui quando a temperatura aumenta (Figura 12.5). Quando se aquece água em um copo, nota-se a formação de bolhas de ar junto às paredes de vidro antes de a água ferver. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas de ar dissolvidas começam a tentar sair da solução, muito antes de a água ferver.

A reduzida solubilidade do oxigênio molecular em água quente tem uma relação direta com a *poluição térmica*, isto é, o aquecimento do meio ambiente (em geral, cursos de água) até temperaturas que são perigosas para os seres vivos. Estima-se que, nos Estados Unidos, sejam usados anualmente cerca de $10^8$ milhões de litros de água para resfriamento industrial, principalmente na produção de energia elétrica e nuclear. Este processo aquece a água, que depois volta aos rios e lagos de onde saiu. Os ecologistas estão cada vez mais preocupados com o efeito da poluição térmica na vida aquática. Os peixes, tal como todos os animais de sangue frio, têm mais dificuldade de adaptação a flutuações súbitas da temperatura do meio do que os humanos. De modo geral, a velocidade dos seus processos metabólicos duplica a cada 10°C de aumento de temperatura. Essa

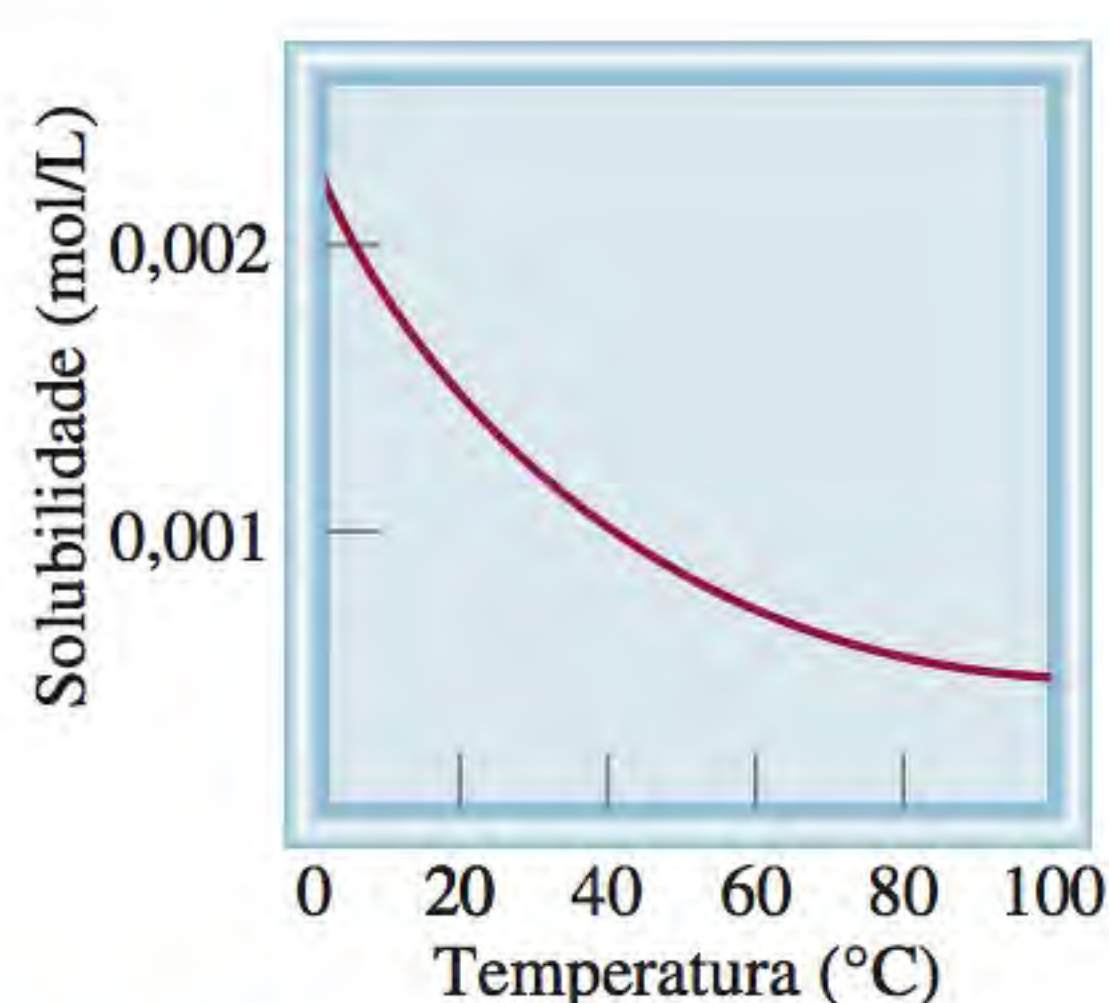



**Figura 12.5** Dependência da solubilidade do oxigênio em água com relação à temperatura. Repare que a solubilidade diminui quando a temperatura aumenta. A pressão do gás sobre a solução é de 1 atm.

aceleração do metabolismo aumenta a sua necessidade de consumo de oxigênio ao mesmo tempo que a disponibilidade de oxigênio diminui devido à sua menor solubilidade em água quente. Hoje o desafio é desenvolver métodos eficazes para resfriar as usinas geradoras de energia sem causar danos ao meio ambiente.

Em um esporte tão popular como a pesca, o conhecimento da variação da solubilidade dos gases com a temperatura ajuda a melhorar o desempenho. Em um dia quente de verão, um pescador experiente lança preferencialmente o seu anzol em uma zona mais funda do rio ou lago. Como o conteúdo de oxigênio é maior nas zonas mais fundas e frias, é ali que se encontra a maior quantidade de peixes.

## 12.5 Efeito da pressão na solubilidade dos gases

Na prática, a pressão externa não tem influência na solubilidade de líquidos ou de sólidos, mas afeta profundamente a solubilidade dos gases. A relação quantitativa entre a solubilidade dos gases e a pressão é dada pela ***lei de Henry***[1], que afirma que *a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão do gás sobre a solução:*

$$c \propto P$$

$$c = kP \tag{12.3}$$

Na Equação (12.3), $c$ é a concentração molar (mol/L) do gás dissolvido, $P$ é a pressão (em atm) do gás sobre a solução em equilíbrio e, para um dado gás, $k$ é uma constante que só depende da temperatura. A constante $k$ tem as unidades mol/L · atm. Podemos verificar que, quando a pressão do gás é 1 atm, $c$ é *numericamente* igual a $k$. Se vários gases estão presentes, $P$ é a pressão parcial.

**Cada gás tem um valor de k diferente a uma dada temperatura.**

A lei de Henry pode ser qualitativamente compreendida em termos da teoria cinética molecular. A quantidade de gás que será dissolvida em um solvente depende da frequência com que as moléculas do gás se chocam com a superfície do líquido e ficam retidas na fase condensada. Suponhamos que temos um gás em equilíbrio dinâmico com uma solução [Figura 12.6 (a)]. Em cada instante, o número de moléculas de gás que entra na solução é igual ao número de moléculas dissolvidas que passa para a fase gasosa. Se a pressão parcial do gás aumentar [Figura 12.6 (b)], mais moléculas se dissolvem no líquido porque mais

(a) (b)

**Figura 12.6** Interpretação molecular da lei de Henry. Quando a pressão parcial do gás sobre a solução aumenta de (a) para (b), a concentração do gás dissolvido também aumenta de acordo com a Equação (12.3).

[1] William Henry (1775-1836). Químico inglês. A contribuição mais importante de Henry para a ciência foi a descoberta da lei que descreve a solubilidade dos gases, a qual leva seu nome.

moléculas colidem com a sua superfície. Este processo continua até que a concentração da solução seja tal que o número de moléculas que deixa a solução por segundo iguala o número de moléculas que entra na solução. Devido ao fato de a concentração ser maior, quer na fase gasosa, quer na solução, esse número é maior em (b) do que em (a), onde a pressão parcial é mais baixa.

Uma demonstração prática da lei de Henry é a efervescência de uma bebida gaseificada quando se retira a tampa da garrafa. Antes de a garrafa ser fechada, ela é pressurizada com uma mistura de ar e $CO_2$ saturado com vapor de água. Devido à elevada pressão parcial do $CO_2$ na mistura gasosa pressurizante, a quantidade dissolvida na bebida gaseificada é muitas vezes superior à que se dissolveria nas condições atmosféricas normais. Quando a tampa é removida, o gás pressurizado escapa, a pressão na garrafa finalmente diminui até a pressão atmosférica e a quantidade de $CO_2$ que permanece na bebida gaseificada é determinada apenas pela pressão parcial do $CO_2$ na atmosfera, 0,0003 atm. O excesso de $CO_2$ dissolvido sai da solução, causando a efervescência.

Efervescência numa bebida gaseificada. A garrafa foi agitada antes de ser aberta para melhor se visualizar a saída de $CO_2$.

O Exemplo 12.6 aplica a lei de Henry ao nitrogênio gasoso.

## Exemplo 12.6

A solubilidade do nitrogênio gasoso a 25°C e 1 atm é $6{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L. Qual é a concentração (em molaridade) de nitrogênio dissolvido em água nas condições atmosféricas normais? A pressão parcial do nitrogênio na atmosfera é 0,78 atm.

***Estratégia*** O valor da solubilidade fornecido permite calcular a constante da lei de Henry ($k$), que depois pode ser usada para determinar a concentração da solução.

***Solução*** O primeiro passo consiste em calcular o valor de $k$ na Equação (12.3):

$$c = kP$$
$$6{,}8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = k\,(1 \text{ atm})$$
$$k = 6{,}8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$$

Assim, a solubilidade do nitrogênio gasoso em água é

$$c = (6{,}8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0{,}78 \text{ atm})$$
$$= 5{,}3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$= 5{,}3 \times 10^{-4}\, M$$

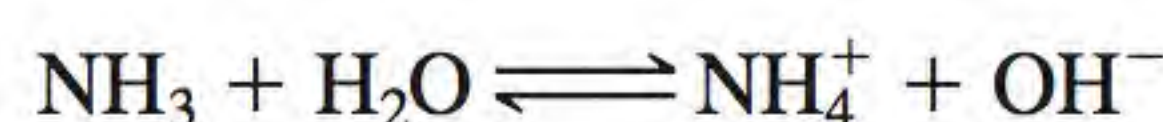
A diminuição da solubilidade é o resultado da diminuição de pressão de 1 atm para 0,78 atm.

***Verificação*** A razão entre as concentrações $[(5{,}3 \times 10^{-4}\, M/6{,}8 \times 10^{-4}\, M) = 0{,}78]$ deve ser igual à razão entre as pressões (0,78 atm/1,0 atm = 0,78).

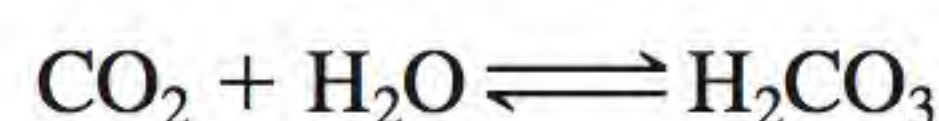
Problema semelhante: 12.37.

***Exercício*** Calcule a concentração molar do oxigênio na água a 25°C se a sua pressão parcial for de 0,22 atm. A constante da lei de Henry para o O é $1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L · atm.

A maior parte dos gases obedece à lei de Henry, mas há algumas exceções importantes. Por exemplo, se o gás dissolvido *reage* com a água, a solubilidade pode aumentar muito. A solubilidade da amônia é mais elevada do que o esperado devido à reação

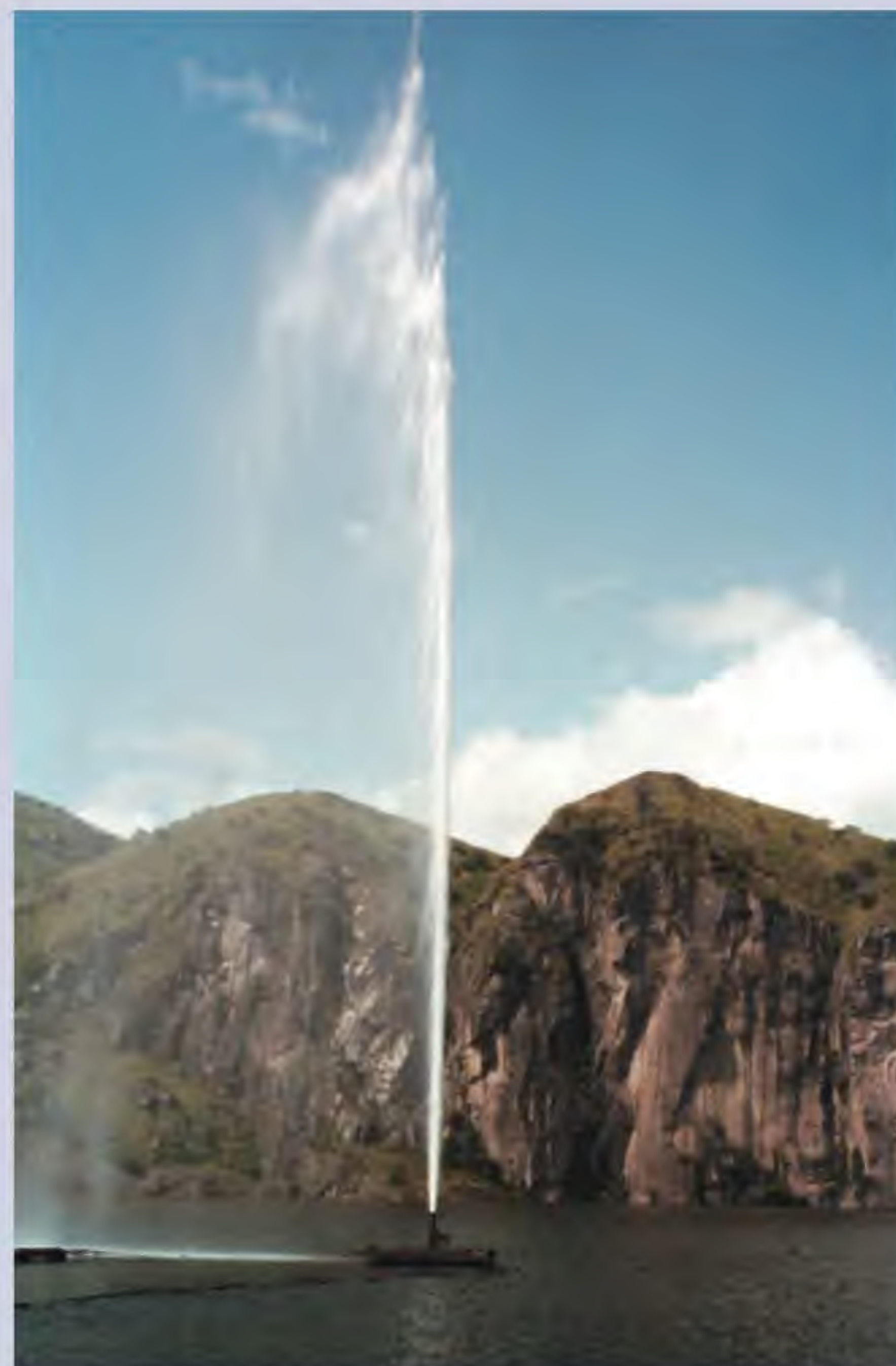
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

O dióxido de carbono também reage com a água do seguinte modo:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

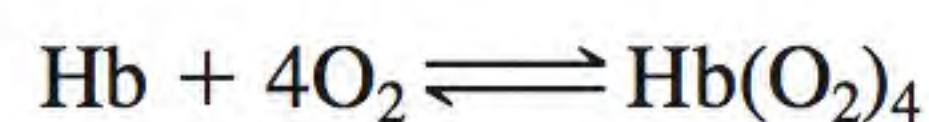
QUÍMICA EM AÇÃO

## O lago assassino

O desastre aconteceu com rapidez e sem aviso prévio. Em 21 de agosto de 1986, o Lago Nyos, em Camarões, uma pequena nação na costa ocidental da África, expeliu subitamente uma densa nuvem de dióxido de carbono. Descendo rapidamente pelo vale de um rio, a nuvem asfixiou 1700 pessoas e muitas cabeças de gado.

Como esta tragédia aconteceu? O lago Nyos está estratificado em camadas que não se misturam. A água doce à superfície está separada das camadas mais profundas e densas, as quais são constituídas por uma solução que contém minerais e gases dissolvidos, entre estes o $CO_2$. O $CO_2$ provém de nascentes de água carbonatada que se infiltram pelo fundo do lago vulcânico. Em virtude da elevada pressão no fundo do lago, a concentração de $CO_2$ aumentou gradualmente até um nível perigoso, de acordo com a lei de Henry. Não se sabe ao certo o que fez disparar a liberação de $CO_2$. Acredita-se que um terremoto, um deslizamento de terras ou mesmo ventos fortes possam ter perturbado o delicado equilíbrio dentro do lago, criando ondas que reviraram as camadas de água. Quando a água das profundidades do lago subiu, o $CO_2$ dissolvido liberou-se da solução, tal como acontece com uma bebida gaseificada quando a garrafa é aberta. Como é mais pesado do que o ar, o $CO_2$ espalhou-se junto à superfície terrestre e sufocou completamente os habitantes de uma aldeia a 25 km de distância.

Atualmente, e mais de 25 anos após este incidente, os cientistas temem que a concentração de $CO_2$ no fundo do Lago Nyos esteja novamente atingindo o nível de saturação. Para evitar uma repetição da tragédia anterior, fez-se uma tentativa de bombear a água das profundidades até a superfície, a fim de liberar o $CO_2$ dissolvido. Além de ser caro, este método é controverso porque pode perturbar as águas junto ao fundo do lago, levando a uma liberação descontrolada de $CO_2$ para a superfície. Enquanto isso, uma bomba relógio natural continua o seu tique-taque.

As águas profundas do Lago Nyos são bombeadas para a superfície a fim de remover o $CO_2$ dissolvido.

Outro exemplo interessante é a dissolução do oxigênio molecular no sangue. Normalmente, o gás oxigênio é muito pouco solúvel em água (ver Exercício no Exemplo 12.6). Contudo, a sua solubilidade no sangue é muito maior devido ao elevado conteúdo de moléculas de hemoglobina (Hb) no sangue. Cada molécula de hemoglobina pode ligar-se a um máximo de quatro moléculas de oxigênio, as quais são eventualmente liberadas para os tecidos onde participam do metabolismo:

$$\text{Hb} + 4\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Hb(O}_2)_4$$

Este processo é responsável pela elevada solubilidade do oxigênio molecular no sangue.

O texto *Química em Ação* explica um desastre natural com base na lei de Henry.

**Revisão de conceitos**

Qual dos seguintes gases tem a maior constante de Henry para a água a 25°C: $CH_4$, Ne, HCl, $H_2$?

## 12.6 Propriedades coligativas de soluções não eletrolíticas

***Propriedades coligativas*** (ou propriedades coletivas) são *propriedades que dependem apenas do número de partículas do soluto em solução e não da natureza dessas partículas.* Estas propriedades têm uma origem comum – todas dependem do número de partículas do soluto presentes, independentemente de estas serem átomos, íons ou moléculas. São propriedades coligativas o abaixamento da pressão de vapor, a elevação do ponto de ebulição, a diminuição do ponto de congelamento e a pressão osmótica. Para a nossa discussão das propriedades coligativas de soluções não eletrolíticas, é importante ter em mente que estamos falando de soluções relativamente diluídas, isto é, soluções cujas concentrações são $\leq 0{,}2\ M$.

### Abaixamento da pressão de vapor

Para uma revisão do conceito de pressão de vapor de equilíbrio, ver Seção 11.8.

Se um soluto for ***não volátil*** (isto é, se *não tiver uma pressão de vapor mensurável*), a pressão de vapor da sua solução é sempre menor do que a do solvente puro. Assim, a relação entre a pressão de vapor da solução e a pressão de vapor do solvente depende da concentração do soluto na solução. Esta relação é dada pela ***lei de Raoult***[2], que diz que *a pressão de vapor de um solvente sobre uma solução, $P_1$, é dada pela pressão de vapor do solvente puro, $P_1^\circ$, vezes a fração molar do solvente na solução, $X_1$*:

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \tag{12.4}$$

Em uma solução que contém apenas um soluto, $X_1 = 1 - X_2$, onde $X_2$ é a fração molar do soluto. A Equação (12.4) pode então ser reescrita como

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^\circ$$

ou

$$P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

de modo que

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \tag{12.5}$$

Vemos que a *diminuição* da pressão de vapor, $\Delta P$, é diretamente proporcional à concentração do soluto (expressa em fração molar).

O Exemplo 12.7 ilustra o uso da lei de Raoult [Equação (12.5)].

### Exemplo 12.7

Calcule a pressão de vapor de uma solução preparada por dissolução de 218 g de glicose (massa molar = 180,2 g/mol) em 460 mL de água a 30°C. Qual é o abaixamento da pressão de vapor? A pressão de vapor da água pura a 30°C é dada na Tabela 5.3 (p. 199). Suponha que a densidade do solvente é 1,00 g/mL.

$C_6H_{12}O_6$

[2] François Marie Raoult (1830-1901). Químico francês. Raoult estudou principalmente as propriedades das soluções e a eletroquímica.

***Estratégia*** Precisamos da lei de Raoult [Equação (12.4)] para determinar a pressão de vapor de uma solução. Note que a glicose é um soluto não volátil.

***Solução*** A pressão de vapor de uma solução ($P_1$) é

precisamos encontrar

$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

queremos calcular dado

Primeiro calculamos o número de mols de glicose e de água na solução:

$$n_1(\text{água}) = 460\ \text{mL} \times \frac{1{,}00\ \text{g}}{1\ \text{mL}} \times \frac{1\ \text{mol}}{18{,}02\ \text{g}} = 25{,}5\ \text{mol}$$

$$n_2(\text{glicose}) = 218\ \text{g} \times \frac{1\ \text{mol}}{180{,}2\ \text{g}} = 1{,}21\ \text{mol}$$

A fração molar da água, $X_1$, é dada por

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{25{,}5\ \text{mol}}{25{,}5\ \text{mol} + 1{,}21\ \text{mol}} = 0{,}955$$

Da Tabela 5.3, temos que a pressão de vapor da água a 30°C é 31,82 mmHg. Portanto, a pressão de vapor da solução de glicose é

$$P_1 = 0{,}955 \times 31{,}82\ \text{mmHg}$$

$$= 30{,}4\ \text{mmHg}$$

Finalmente, o abaixamento da pressão de vapor ($\Delta P$) é (31,82 − 30,4), ou 1,4 mmHg.

***Verificação*** Também podemos calcular o abaixamento da pressão de vapor usando a Equação (12.5). Como a fração molar da glicose é (1 − 0,955), ou 0,045, o abaixamento da pressão de vapor é dado por (0,045)(31,82 mmHg) ou 1,4 mmHg.

**Problemas semelhantes: 12.49, 12.50.**

***Exercício*** Calcule a pressão de vapor de uma solução preparada por dissolução de 82,4 g de ureia (massa molar = 60,06 g/mol) em 212 mL de água a 35°C. Qual é o abaixamento da pressão de vapor?

Por que a pressão de vapor de uma solução é inferior à do solvente puro? Conforme mencionado na Seção 12.2, uma força orientadora dos processos químicos e físicos é o aumento da desordem – quanto maior for a desordem criada, mais favorável é o processo. A vaporização aumenta a desordem de um sistema, porque as moléculas no vapor estão menos ordenadas do que no líquido. Uma vez que uma solução é mais desordenada do que um solvente puro, a diferença de desordem entre a solução e o vapor é menor do que a existente entre o solvente puro e o vapor. Assim, as moléculas do solvente têm uma tendência menor em passar para a fase vapor a partir de uma solução do que a partir de um solvente puro, assim, a pressão de vapor da solução é inferior à do solvente.

Se ambos os componentes de uma solução são ***voláteis*** (isto é, *têm pressões de vapor mensuráveis*), a pressão de vapor da solução é a soma das pressões parciais individuais. A lei de Raoult continua a ser válida neste caso:

$$P_A = X_A P_A^\circ$$
$$P_B = X_B P_B^\circ$$

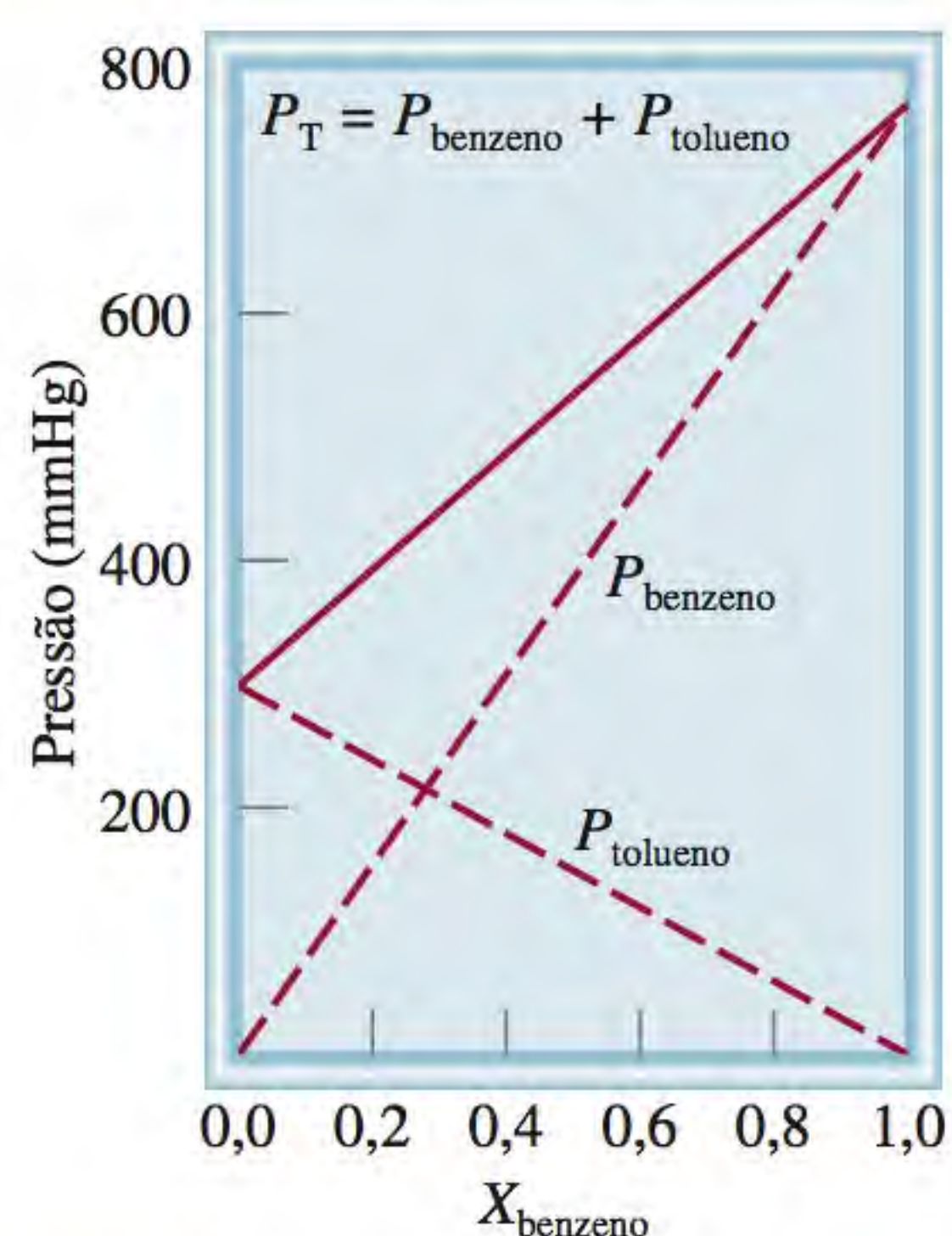



Figura 12.7 Dependência das pressões parciais do benzeno e do tolueno com relação às suas frações molares em uma solução de benzeno-tolueno ($X_{tolueno} = 1 - X_{benzeno}$) a 80°C. Esta solução diz-se ideal porque as pressões de vapor obedecem à lei de Raoult.

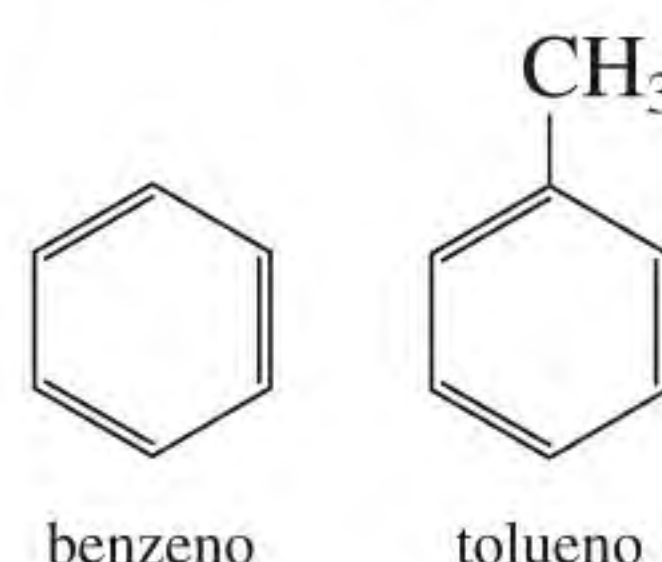
onde $P_A$ e $P_B$ são as pressões parciais dos componentes A e B sobre a solução; $P_A^\circ$ e $P_B^\circ$ são as pressões de vapor das substâncias puras; e $X_A$ e $X_B$ são as suas frações molares. A pressão total é dada pela lei de Dalton das pressões parciais (ver Seção 5.6):

$$P_T = P_A + P_B$$

ou

$$P_T = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Por exemplo, o benzeno e o tolueno são componentes voláteis que têm estruturas semelhantes e, portanto, forças intermoleculares semelhantes:

CH3

benzeno tolueno

Em uma solução de benzeno e tolueno, a pressão de vapor de cada componente obedece à lei de Raoult. A Figura 12.7 mostra a dependência da pressão de vapor total ($P_T$) de uma solução de benzeno e tolueno com relação à composição da solução. Note que temos apenas de exprimir a composição da solução em termos da fração molar de um dos componentes. Para cada valor de $X_{benzeno}$, a fração molar do tolueno, $X_{tolueno}$, é dada por $(1 - X_{benzeno})$. A solução de benzeno-tolueno é um dos poucos exemplos de uma ***solução ideal***, que é *aquela que obedece à lei de Raoult*. Uma característica de uma solução ideal é ter o calor de solução, $\Delta H_{solução}$, igual a zero.

A maior parte das soluções não se comporta de forma ideal neste quesito. Designando duas substâncias voláteis como A e B, consideramos dois casos:

***Caso 1:*** se as forças intermoleculares entre as moléculas de A e de B forem mais fracas que as forças entre as moléculas de A e entre as moléculas de B, então há uma maior tendência de estas moléculas deixarem a solução do que no caso de uma solução ideal. Consequentemente, a pressão de vapor da solução é maior do que a soma das pressões de vapor calculadas pela lei de Raoult para a mesma concentração. Este comportamento dá origem a um *desvio positivo* [Figura 12.8(a)]. Neste caso, a entalpia de solução é positiva (isto é, o processo de mistura é endotérmico).

***Caso 2:*** se as forças entre as moléculas de A e de B forem mais fortes do que as forças entre as moléculas da mesma espécie, a pressão de vapor da solução é menor do que a soma das pressões de vapor calculadas pela lei de Raoult.

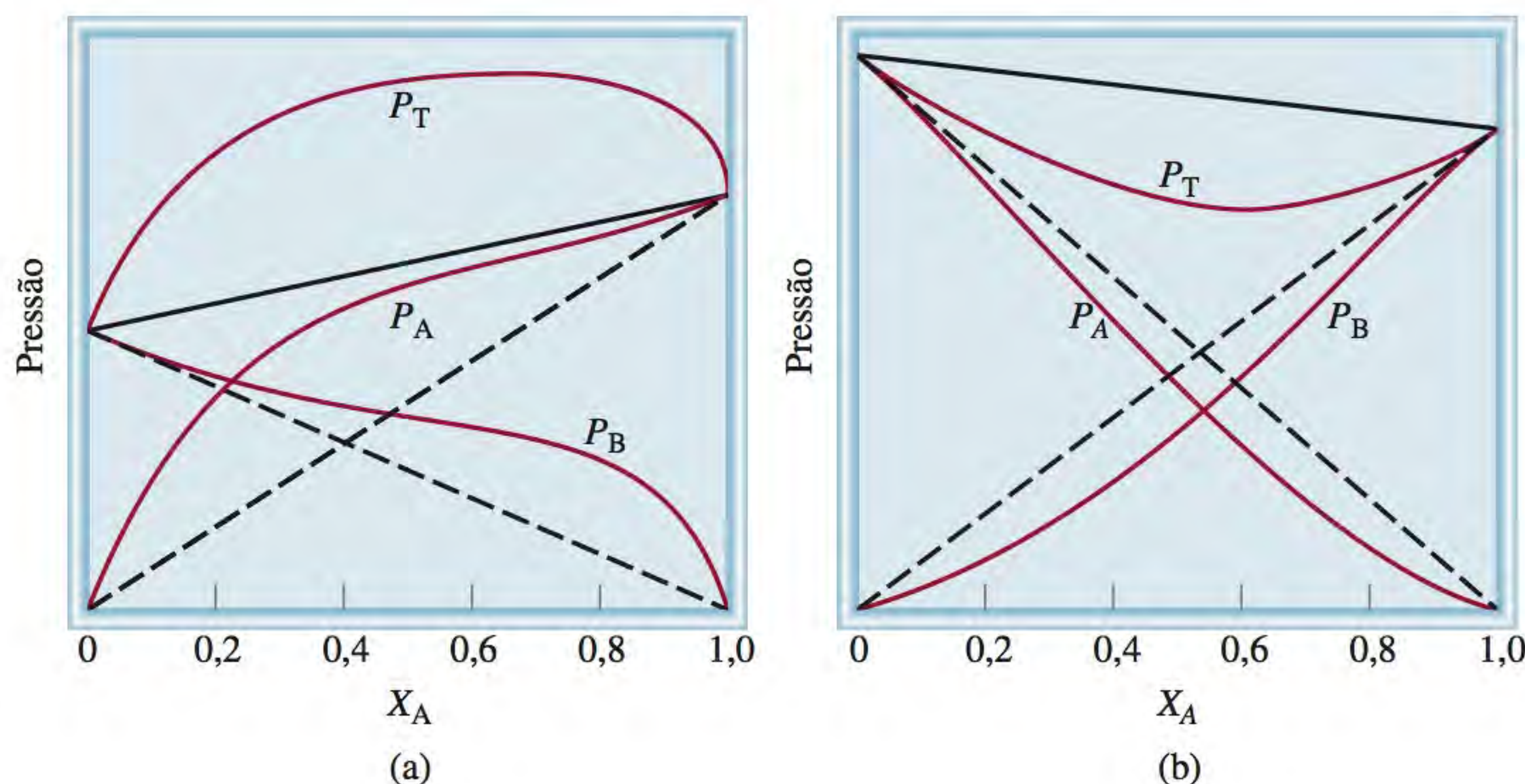



Figura 12.8 Soluções não ideais. (a) Ocorre um desvio positivo quando $P_T$ for maior que o valor previsto pela lei de Raoult (linha contínua em preto). (b) Desvio negativo. Neste caso, $P_T$ é inferior ao valor previsto pela lei de Raoult (linha contínua em preto).

Aqui temos um *desvio negativo* [Figura 12.8 (b)]. A entalpia de solução é, neste caso, negativa (isto é, o processo de mistura é exotérmico).

### Revisão de conceitos

Uma solução contém quantidades molares iguais dos líquidos A e B. As pressões de vapor de A e B puros são 120 mmHg e 180 mmHg, respectivamente, a uma determinada temperatura. Se a pressão de vapor da solução é de 164 mmHg, o que se pode deduzir sobre as forças intermoleculares entre as moléculas de A e de B em comparação com as forças intermoleculares entre as moléculas de A e entre as moléculas de B?

## Destilação fracionada

A pressão de vapor de uma solução tem aplicação direta na ***destilação fracionada***, *um procedimento para separar os componentes líquidos de uma solução com base nos seus diferentes pontos de ebulição.* A destilação fracionada é de certo modo semelhante à cristalização fracionada. Suponhamos que queremos separar um *sistema binário* (um sistema de dois componentes), por exemplo, benzeno-tolueno. Tanto o benzeno como o tolueno são relativamente voláteis, ainda que os seus pontos de ebulição sejam apreciavelmente diferentes (80,1°C e 110,6°C, respectivamente). Quando se leva à ebulição uma solução contendo estas duas substâncias, o vapor formado é mais rico no componente mais volátil, o benzeno. Se o vapor for condensado em um recipiente separado e o líquido obtido for novamente levado à ebulição, a concentração de benzeno na fase vapor será ainda maior. Repetindo este processo muitas vezes, é possível separar completamente o benzeno do tolueno.

Na prática, os químicos usam um aparelho como o da Figura 12.9 para separar líquidos voláteis. O balão de fundo redondo contendo a solução de benzeno e tolueno é conectado a uma coluna comprida preenchida com pequenas

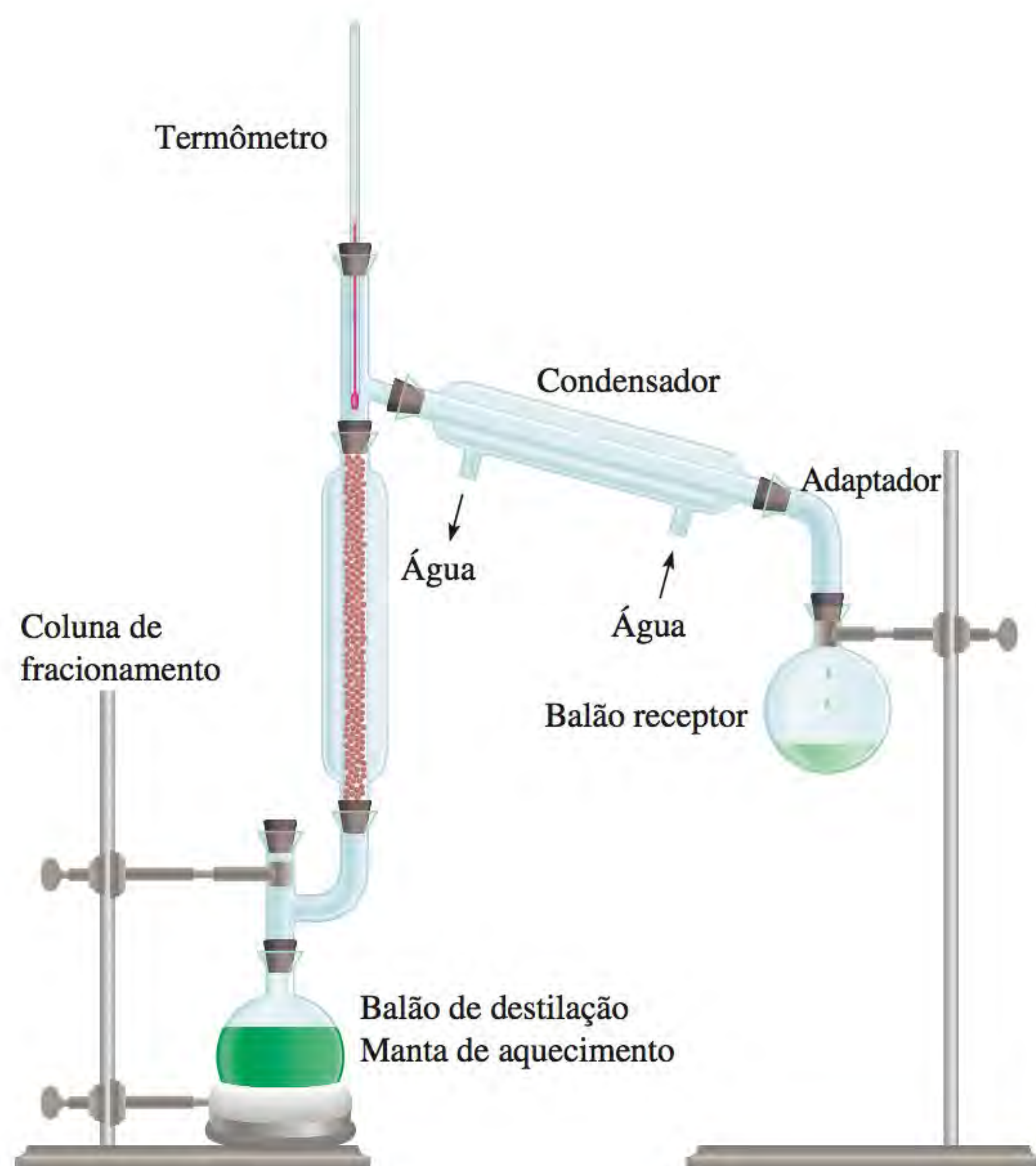



**Figura 12.9** Montagem para realizar destilações fracionadas em pequena escala. A coluna de fracionamento tem um enchimento compacto de pequenas esferas de vidro. Quanto mais comprida for a coluna de fracionamento, mais completa é a separação dos dois líquidos voláteis.

esferas de vidro. Quando a solução entra em ebulição, o vapor condensa-se nas esferas situadas na parte inferior da coluna e o líquido volta ao balão de destilação. À medida que o tempo passa, as esferas vão gradualmente aquecendo, permitindo que o vapor suba devagar. Em essência, o enchimento da coluna submete a mistura de benzeno-tolueno continuamente a numerosos passos de vaporização-condensação. Em cada passo, a composição do vapor na coluna enriquece no componente mais volátil, isto é, o de menor ponto de ebulição (o benzeno, neste caso). O vapor que chega ao topo da coluna é constituído por benzeno puro, que depois é condensado e recolhido em um balão.

A destilação fracionada é tão importante na indústria como no laboratório. A indústria do petróleo utiliza a destilação fracionada em larga escala para separar os componentes do petróleo bruto. No Capítulo 24 serão apresentados mais detalhes sobre este processo.

## Elevação do ponto de ebulição

O ponto de ebulição de uma solução é a temperatura na qual a sua pressão de vapor iguala-se à pressão atmosférica exterior (ver Seção 11.8). Uma vez que a presença de um soluto não volátil baixa a pressão de vapor de uma solução, ele também afeta o ponto de ebulição dessa solução. A Figura 12.10 mostra o diagrama de fases da água e as variações que ocorrem em uma solução aquosa. Como a qualquer temperatura a pressão de vapor da solução é mais baixa do que a do solvente puro, a curva de equilíbrio líquido-vapor para a solução fica abaixo da curva do solvente puro. Em consequência, a curva da solução, representada pela linha tracejada, intersecta a linha horizontal que indica $P = 1$ atm a uma temperatura *mais alta* do que o ponto de ebulição normal do solvente puro. Esta análise gráfica mostra que o ponto de ebulição da solução é mais elevado do que o da água. A ***elevação do ponto de ebulição*** ($\Delta T_e$) é definida como *o ponto de ebulição da solução* ($T_e$) *menos o ponto de ebulição do solvente puro* ($T_e^\circ$):

$$\Delta T_e = T_e - T_e^\circ$$

No cálculo do novo ponto de ebulição, adicione $\Delta T_b$ ao ponto de ebulição normal do solvente.

Como $T_e > T_e^\circ$, $\Delta T_e$ é uma quantidade positiva.

Como o valor de $\Delta T_e$ é proporcional ao abaixamento da pressão de vapor, ele também é proporcional à concentração (molalidade) da solução. Isto é,

$$\Delta T_e \propto m$$

$$\Delta T_e = K_e m \qquad (12.6)$$



**Figura 12.10** Diagrama de fases ilustrando a elevação do ponto de ebulição e a diminuição do ponto de congelamento de soluções aquosas. As curvas tracejadas referem-se à solução, e as curvas contínuas, ao solvente puro. Como se vê, o ponto de ebulição da solução é mais elevado do que o da água, e o ponto de fusão da solução é mais baixo do que o da água.

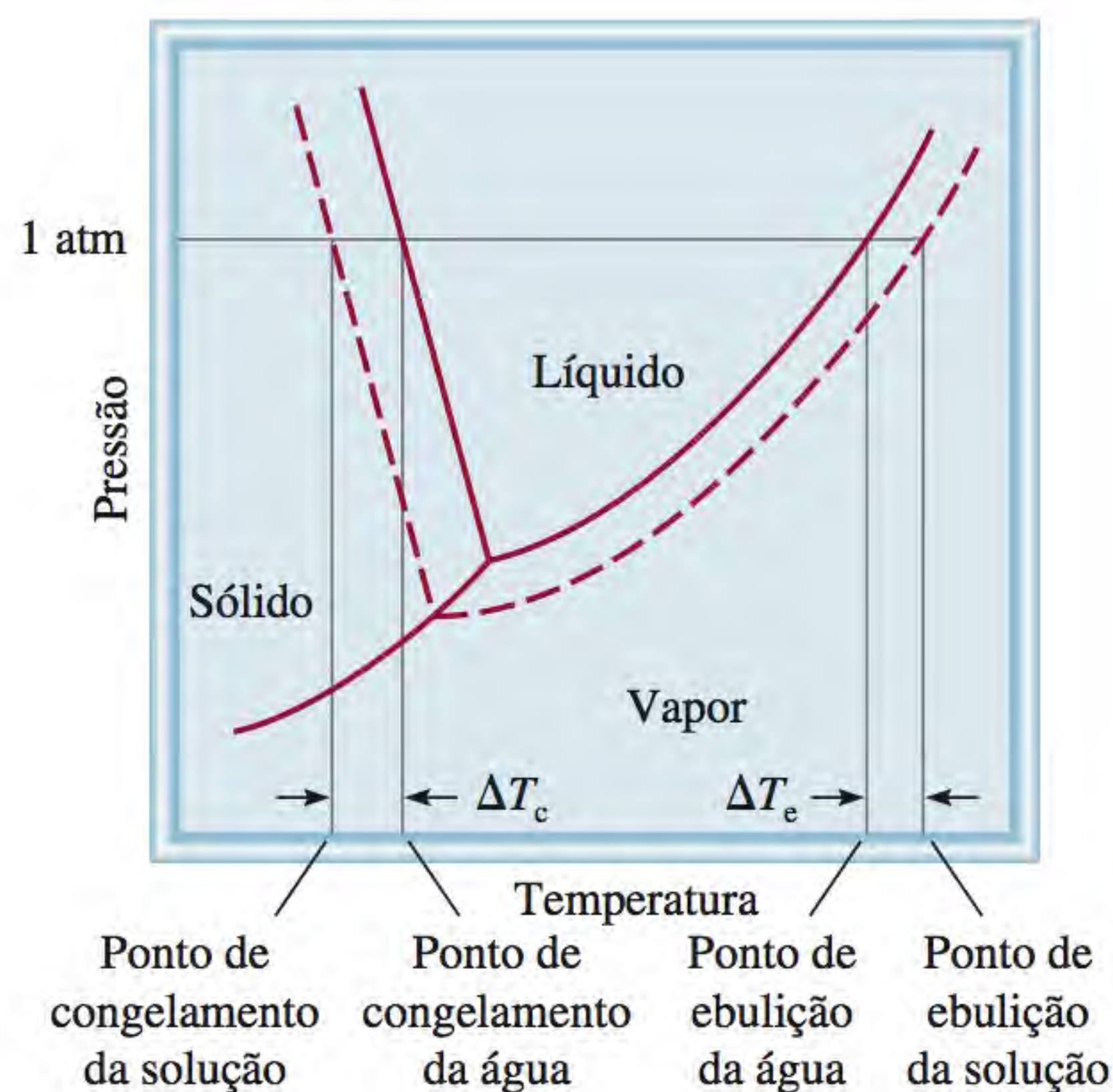



**Tabela 12.2** Constantes molais de elevação do ponto de ebulição e de diminuição do ponto de congelamento de vários líquidos comuns

| Solvente | Ponto de fusão normal (°C)* | $K_c$ (°C/$m$) | Ponto de ebulição normal (°C)* | $K_c$ (°C/$m$) |
|---|---|---|---|---|
| Água | 0 | 1,86 | 100 | 0,52 |
| Benzeno | 5,5 | 5,12 | 80,1 | 2,53 |
| Etanol | −117,3 | 1,99 | 78,4 | 1,22 |
| Ácido acético | 16,6 | 3,90 | 117,9 | 2,93 |
| Cicloexano | 6,6 | 20,0 | 80,7 | 2,79 |

* Medido a 1 atm.

onde $m$ é a molalidade da solução e $K_e$ é a *constante molal de elevação do ponto de ebulição*. As unidades de $K_e$ são °C/$m$. É importante compreender a escolha de unidade de concentração feita aqui. Como estamos lidando com um sistema (a solução) cuja temperatura *não é* constante, não podemos exprimir a concentração em molaridade porque esta varia com a temperatura.

A Tabela 12.2 lista os valores de $K_e$ para vários solventes comuns. Usando a constante de elevação do ponto de ebulição para a água e a Equação (12.6), vê-se que, se a molalidade $m$ de uma solução aquosa é 1,00, o ponto de ebulição será 100,52°C.

## Diminuição do ponto de congelamento

Um leigo talvez nunca perceba o fenômeno da elevação do ponto de ebulição, mas a diminuição do ponto de congelamento não passa despercebida a um bom observador que viva em um clima frio. O gelo nas estradas e nas calçadas funde quando é salpicado com sais como o NaCl ou o $CaCl_2$. O êxito deste método de descongelamento deve-se ao abaixamento do ponto de congelamento da água.

A remoção de gelo dos aviões baseia-se na diminuição do ponto de congelamento.

A Figura 12.10 mostra que ao baixar a pressão de vapor da solução, a curva de equilíbrio sólido-líquido se desloca para a esquerda. Em consequência, esta curva intersecta a linha horizontal a uma temperatura *mais baixa* do que o ponto de fusão da água. A ***diminuição do ponto de congelamento*** ($\Delta T_c$) é definida como *o ponto de congelamento do solvente puro* ($T_c^\circ$) *menos o ponto de congelamento da solução* ($T_c$):

$$\Delta T_c = T_c^\circ - T_c$$

Como $T_c^\circ > T_c$, $\Delta T_c$ é uma quantidade positiva. Novamente, $\Delta T_c$ é proporcional à concentração da solução:

**No cálculo do novo ponto de congelamento, subtraia $\Delta T_c$ do ponto de congelamento normal do solvente.**

$$\Delta T_c \propto m$$

$$\Delta T_c = K_c m \qquad (12.7)$$

onde $m$ é a concentração do soluto em unidades de molalidade e $K_c$ é a *constante molal de diminuição do ponto de congelamento* (ver Tabela 12.2). Tal como $K_e$, $K_c$ tem as unidades °C/$m$.

Uma explicação qualitativa para o fenômeno da diminuição do ponto de congelamento é a seguinte. A congelação envolve a transição de um estado mais desordenado para outro menos desordenado. Para que isso aconteça, tem de haver remoção de energia do sistema. Uma vez que uma solução tem maior desordem do que o solvente, deve-se remover mais energia da solução para criar ordem do que no caso do solvente puro. Assim, a solução tem um ponto de congelamento mais baixo do que o seu solvente. Note que, quando uma solução congela, o componente sólido que se separa é o solvente puro.

Nas regiões de clima frio, durante o inverno deve-se usar líquido anticongelante nos radiadores dos carros.

Para que ocorra a elevação do ponto de ebulição, o soluto deve ser não volátil, mas para a diminuição do ponto de congelamento, esta restrição não se aplica. Por exemplo, o metanol ($CH_3OH$), um líquido bastante volátil, que ferve a apenas 65°C, tem sido utilizado por vezes como líquido anticongelante nos radiadores dos automóveis.

O Exemplo 12.8 descreve uma aplicação prática da depressão crioscópica.

## Exemplo 12.8

O etilenoglicol (EG), $CH_2(OH)CH_2(OH)$, um anticongelante comumente usado nos automóveis, é solúvel em água e pouco volátil (p.e. 197°C). Calcule o ponto de fusão de uma solução que contém 651 g desta substância em 2505 g de água. Você manteria esta substância no radiador do seu carro durante o verão? A massa molar do etilenoglicol é 62,01 g.

***Estratégia*** Este problema pede a diminuição do ponto de congelamento da solução.

$$\Delta T_c = K_c m$$

($\Delta T_c$: queremos calcular; $K_c$: constante; $m$: precisamos encontrar)

As informações dadas permitem determinar a molalidade da solução; a partir da Tabela 12.2 é possível obter o $K_c$ da água.

***Solução*** Para determinar a molalidade da solução, precisamos saber qual é o número de mols de EG e a massa do solvente em quilogramas. Determinamos a massa molar de EG e convertemos a massa do solvente em 2,505 kg. Podemos agora calcular a molalidade do seguinte modo:

$$651 \text{ g EG} \times \frac{1 \text{ mol EG}}{62,07 \text{ g EG}} = 10,5 \text{ mol EG}$$

$$m = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{mols de solvente (kg)}}$$

$$= \frac{10,5 \text{ mol EG}}{2,505 \text{ kg } H_2O} = 4,19 \text{ mol EG/kg } H_2O$$

$$= 4,19\ m$$

A partir da Equação (12.7) e da Tabela 12.2, escrevemos

$$\Delta T_c = K_c m$$
$$= (1,86°C/m)(4,19\ m)$$
$$= 7,79°C$$

Uma vez que a água pura congela a 0°C, a solução congelará a (0 − 7,79)°C, ou −7,79°C. De modo análogo, podemos calcular a elevação do ponto de ebulição:

$$\Delta T_e = K_e m$$
$$= (0,52°C/m)(4,19\ m)$$
$$= 2,2°C$$

Uma vez que a solução entra em ebulição a (100 + 2,2)°C ou 102,2°C, será preferível deixar o anticongelante no radiador durante o verão.

***Exercício*** Calcule o ponto de ebulição e o ponto de fusão de uma solução que contém 478 g de etilenoglicol em 3202 g de água.

**Problemas semelhantes: 12.56, 12.59.**

### *Revisão de conceitos*

Desenhe um diagrama de fases como o da Figura 12.10 para soluções não aquosas como a do naftaleno dissolvido em benzeno. A diminuição do ponto de congelamento e a elevação do ponto de ebulição ainda se aplicam neste caso?

Membrana semipermeável
Pressão osmótica
Molécula de soluto
Molécula de solvente
(a) (b)

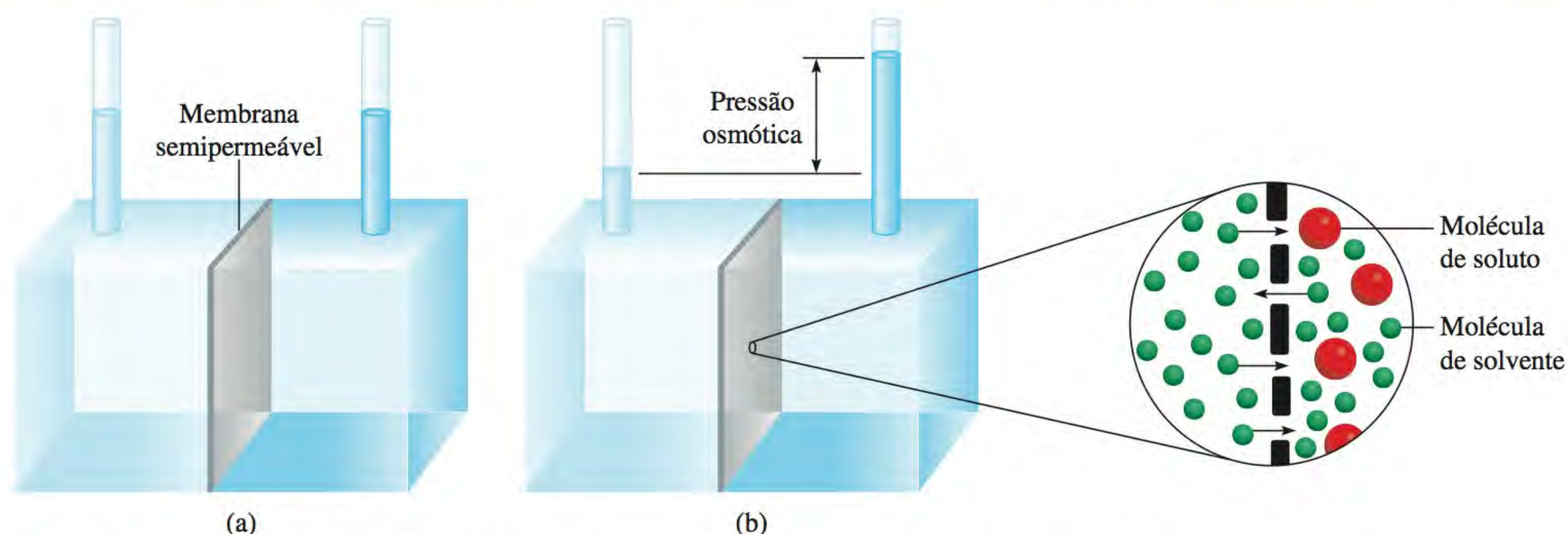



**Figura 12.11** Pressão osmótica. (a) Os níveis do solvente puro (esquerda) e da solução (direita) são iguais no início. (b) Durante a osmose, o nível do lado da solução sobe como resultado do fluxo de solvente da esquerda para a direita. A pressão osmótica é igual à pressão hidrostática exercida pela coluna de fluido no tubo da direita, no equilíbrio. Basicamente, observa-se o mesmo efeito quando o solvente puro é substituído por uma solução mais diluída do que a que se encontra no lado direito.

## Pressão osmótica

Animação
Osmose

Muitos processos químicos e biológicos dependem da ***osmose****, a passagem seletiva de moléculas de solvente, de uma solução diluída para outra mais concentrada, através de uma membrana porosa*. A Figura 12.11 ilustra este fenômeno. O compartimento da esquerda do dispositivo contém o solvente puro; o compartimento da direita contém uma solução. Os dois compartimentos estão separados por uma ***membrana semipermeável***, que *permite a passagem de moléculas de solvente, mas que impede a passagem de moléculas de soluto*. No início, os níveis da água nos dois tubos são iguais [ver Figura 12.11 (a)]. Depois de algum tempo, o nível no tubo da direita começa a subir; esta subida continua até que o equilíbrio seja atingido, isto é, até que não se observem mais alterações. A ***pressão osmótica*** ($\pi$) de uma solução é a *pressão necessária para parar a osmose*. Conforme mostrado na Figura 12.11(b), esta pressão pode ser medida diretamente a partir da diferença entre os níveis finais do fluido.

Neste caso, o que leva a água a mover-se espontaneamente da esquerda para a direita? A situação representada na Figura 12.12 ajuda a compreender a força impulsionadora que está por trás da osmose. Uma vez que a pressão de vapor da água pura é mais elevada que a pressão de vapor da solução, há uma transferência de água do béquer da esquerda para o béquer da direita. Com tempo suficiente, a transferência continuará até que já não haja água no béquer da esquerda. Uma força impulsionadora semelhante faz a água passar do solvente puro para a solução durante a osmose.

Transferência de solvente
(a) (b)

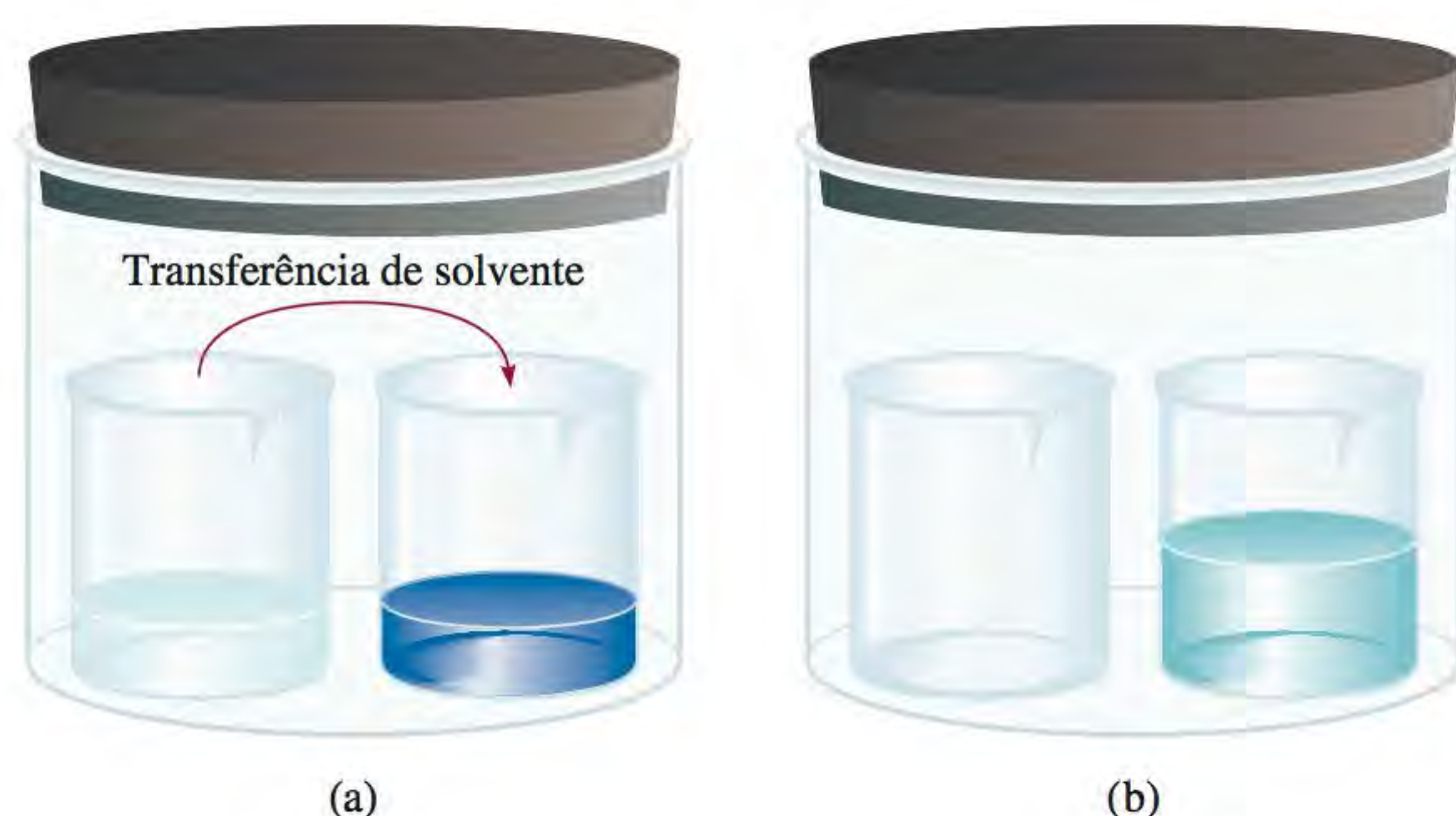



**Figura 12.12** (a) Pressões de vapor diferentes dentro do frasco conduzem a uma transferência de água do béquer da esquerda (que contém água pura) para o béquer da direita (que contém uma solução). (b) No equilíbrio, toda a água do béquer da esquerda foi transferida para o béquer da direita. A força impulsionadora que leva à transferência de solvente é análoga ao fenômeno da osmose ilustrado na Figura 12.11.

A pressão osmótica de uma solução é dada por

$$\pi = MRT \tag{12.8}$$

onde $M$ é a molaridade da solução, $R$ é a constante dos gases (0,0821 L · atm/K · mol) e $T$ é a temperatura absoluta. A pressão osmótica, $\pi$, é expressa em atm. Uma vez que as medidas de pressão osmótica são realizadas à temperatura constante, exprimimos a concentração em termos de molaridade, que é uma unidade mais conveniente do que a molalidade.

Tal como a elevação do ponto de ebulição e a diminuição do ponto de congelamento, a pressão osmótica é diretamente proporcional à concentração da solução. Este comportamento é esperado porque todas as propriedades coligativas dependem apenas do número de partículas de soluto em solução. Se duas soluções tiverem igual concentração e, portanto, a mesma pressão osmótica, diz-se que elas são *isotônicas*. Se duas soluções tiverem pressões osmóticas diferentes, diz-se que a solução mais concentrada é *hipertônica* e a solução mais diluída é *hipotônica* (Figura 12.13).

Embora a osmose seja um fenômeno comum e bem estudado, sabe-se relativamente pouco sobre o processo que leva a membrana semipermeável a impedir a passagem de algumas moléculas e a deixar passar outras. Em alguns casos, trata-se simplesmente de uma questão de tamanho. Uma membrana semipermeável pode ter poros tão pequenos que só permitam a passagem de moléculas de solvente. Em outros casos, um mecanismo diferente pode ser responsável pela seletividade da membrana – por exemplo, a maior "solubilidade" do solvente na membrana.

O fenômeno da pressão osmótica manifesta-se em muitas aplicações interessantes. Para estudar o conteúdo dos glóbulos vermelhos do sangue, que estão protegidos do ambiente externo por uma membrana semipermeável, os bioquímicos usam uma técnica chamada hemólise. Os glóbulos vermelhos são

Moléculas de água
Moléculas de soluto

(a) (b) (c)

(d)

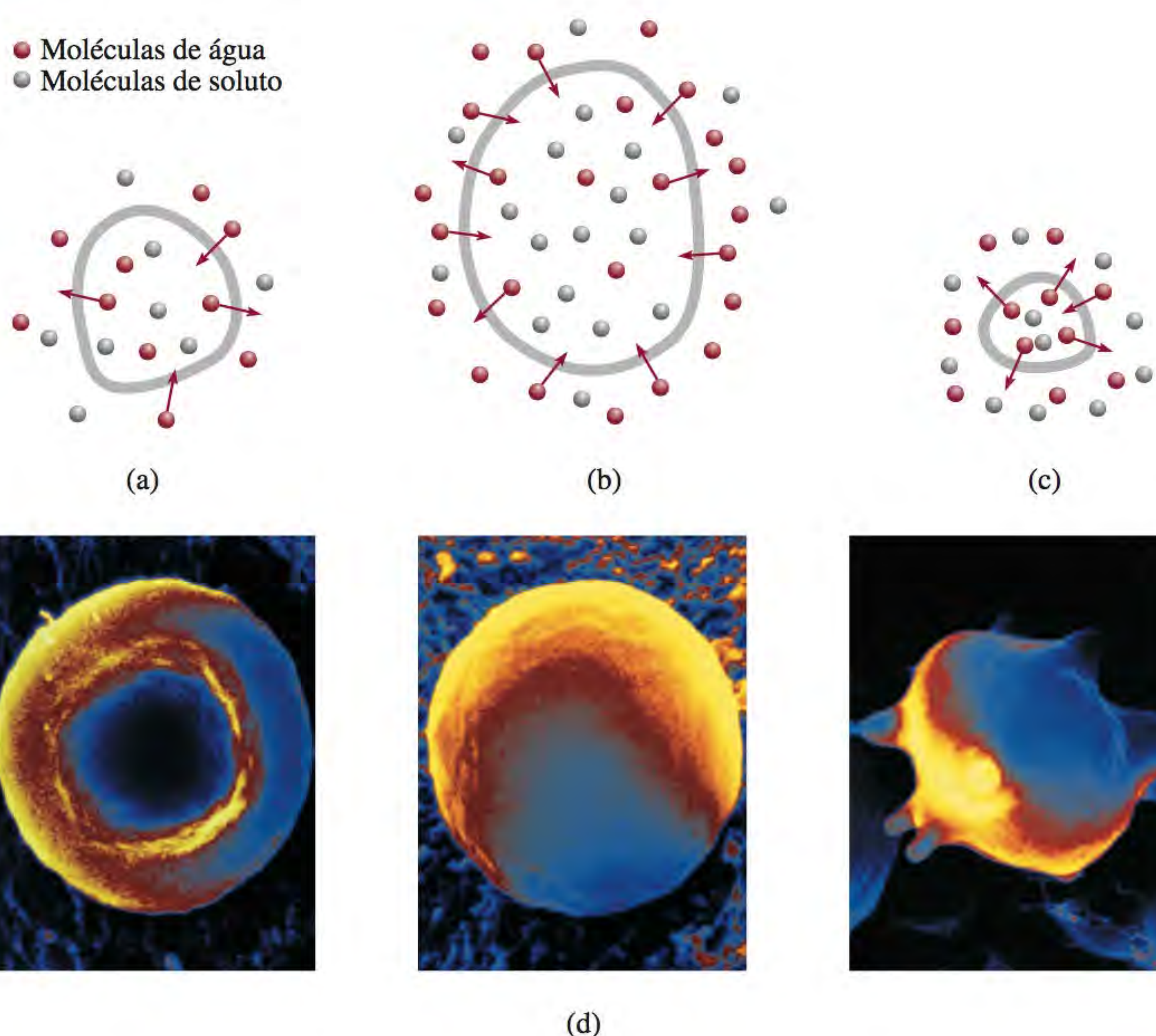



**Figura 12.13** Uma célula dentro de (a) uma solução isotônica, (b) uma solução hipotônica e (c) uma solução hipertônica. A célula permanece inalterada em (a), incha em (b) e encolhe em (c). (d) Da esquerda para a direita: um glóbulo vermelho em uma solução isotônica, em uma solução hipotônica e em uma solução hipertônica.

colocados em uma solução hipotônica. Uma vez que a solução hipotônica é menos concentrada que o interior dos glóbulos, a água move-se para o interior dos glóbulos, conforme mostrado na Figura 12.13(d). Os glóbulos incham e eventualmente rebentam, liberando hemoglobina e outras moléculas.

A conservação doméstica de doces e geleias fornece outro exemplo do uso da pressão osmótica. É necessária uma grande quantidade de açúcar para o processo de conservação porque o açúcar ajuda a matar as bactérias que podem causar botulismo. Tal como mostra a Figura 12.13(c), quando uma célula bacteriana se encontra em uma solução hipertônica (alta concentração) de açúcar, a água intercelular tende a sair da célula para a solução mais concentrada por osmose. Este processo, conhecido por *crenação*, faz a célula encolher e, eventualmente, deixar de funcionar. A acidez natural dos frutos também inibe o crescimento das bactérias.

A pressão osmótica também é o principal mecanismo responsável pela subida da água no caule das plantas. Dado que as folhas perdem constantemente água para a atmosfera em um processo chamado de *transpiração*, a concentração de solutos nos fluidos das folhas aumenta. Então, a pressão osmótica força a água a subir pelo tronco e pelos ramos das árvores. É necessária uma pressão de 10 a 15 atm para transportar água até as folhas superiores das sequoias da Califórnia, que chegam a atingir 120 m de altura. (A ação da capilaridade, discutida na Seção 11.3, é responsável pela subida da água de apenas alguns centímetros).

Sequoias da Califórnia.

O Exemplo 12.9 mostra que a medição da pressão osmótica permite determinar a concentração de uma solução.

## Exemplo 12.9

A pressão osmótica média da água do mar, medida em um aparelho semelhante ao da Figura 12.11, é cerca de 30,0 atm a 25°C. Calcule a concentração molar de uma solução aquosa de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) que seja isotônica com a água do mar.

***Estratégia*** O que podemos concluir acerca da pressão osmótica de uma solução quando dizemos que ela é isotônica com a água do mar?

***Solução*** Uma solução de sacarose que seja isotônica com a água do mar deve ter a mesma pressão osmótica, isto é, 30,0 atm. Usando a Equação (12.8),

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{30{,}0 \text{ atm}}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 1{,}23 \text{ mol/L}$$

$$= 1{,}23\ M$$

Problema semelhante: 12.63.

***Exercício*** Qual é a pressão osmótica (em atm) de uma solução aquosa 0,884 $M$ de ureia a 16°C?

### Revisão de conceitos

O que queremos dizer quando afirmamos que a pressão osmótica de uma amostra de água do mar é de 25 atm a uma determinada temperatura?

## Uso das propriedades coligativas para determinar a massa molar

As propriedades coligativas de soluções não eletrolíticas fornecem um meio para determinar a massa molar de um soluto. Teoricamente, qualquer uma das

quatro propriedades coligativas é adequada para este fim. Na prática, contudo, só a pressão osmótica e a diminuição do ponto de congelamento são utilizadas porque sofrem variações mais perceptíveis. O procedimento é o seguinte: a partir da determinação experimental da diminuição do ponto de congelamento ou da pressão osmótica, calculamos a molalidade ou a molaridade da solução. Sabendo a massa do soluto, podemos facilmente determinar a sua massa molar, conforme mostram os Exemplos 12.10 e 12.11.

## Exemplo 12.10

Dissolve-se uma amostra com 7,85 g de um composto de fórmula empírica $C_5H_4$ em 301 g de benzeno. O ponto de congelamento da solução é 1,05°C abaixo do ponto de congelamento do benzeno puro. Determine a massa molar e a fórmula molecular deste composto.

***Estratégia*** A resolução deste problema requer três passos. Primeiro calculamos a molalidade da solução a partir da diminuição do ponto de congelamento. Em seguida, a partir da molalidade, determinamos o número de mols em 7,85 g de composto e, portanto, a sua massa molar. Finalmente, a comparação entre a massa molar experimental e a massa molar empírica permite encontrar a fórmula molecular.

***Solução*** A sequência de cálculos para determinar a massa molar do composto é

$$\text{diminuição do ponto de congelamento} \longrightarrow \text{molalidade} \longrightarrow \text{número de mols} \longrightarrow \text{massa molar}$$

O nosso primeiro passo é calcular a molalidade da solução. A partir da Equação (12.7) e da Tabela 12.2, escrevemos

$$\text{molalidade} = \frac{\Delta T_c}{K_c} = \frac{1{,}05°\text{C}}{5{,}12°\text{C}/m} = 0{,}205\ m$$

Como há 0,205 mol de soluto em 1 kg de solvente, o número de mols de soluto em 301 g, ou 0,301 kg, de solvente é

$$0{,}301\ \text{kg} \times \frac{0{,}205\ \text{mol}}{1\ \text{kg}} = 0{,}0617\ \text{mol}$$

Assim, a massa molar do soluto é

$$\text{massa molar} = \frac{\text{gramas de composto}}{\text{mols de composto}}$$
$$= \frac{7{,}85\ \text{g}}{0{,}0617\ \text{mol}} = 127\ \text{g/mol}$$

Agora determinamos a razão

$$\frac{\text{massa molar}}{\text{massa molar empírica}} = \frac{127\ \text{g/mol}}{64\ \text{g/mol}} \approx 2$$

Portanto, a fórmula molecular é $(C_5H_4)_2$ ou $C_{10}H_8$ (naftaleno).

$C_{10}H_8$

Problema semelhante: 12.57.

***Exercício*** Uma solução de 0,85 g de um composto orgânico em 100,0 g de benzeno apresenta um ponto de congelamento de 5,16°C. Determine a molalidade da solução e a massa molar do soluto.

## Exemplo 12.11

Prepara-se uma solução dissolvendo 35,0 g de hemoglobina (Hb) em água suficiente para perfazer o volume de 1 L. Se a pressão osmótica da solução for 10,0 mmHg a 25°C, calcule a massa molar da hemoglobina.

***Estratégia*** Pede-se para calcular a massa molar de Hb. Os passos a seguir são semelhantes aos do Exemplo 12.10. A partir da pressão osmótica da solução, calculamos a sua molaridade. Depois, a partir da molaridade, determinamos o número de mols em 35,0 g de Hb e, em seguida, a sua massa molar. Que unidades devemos usar para $\pi$ e para a temperatura?

***Solução*** A sequência de cálculos é a seguinte.

$$\text{pressão osmótica} \longrightarrow \text{molaridade} \longrightarrow \text{número de mols} \longrightarrow \text{massa molar}$$

Primeiro calculamos a molaridade usando a Equação (12.8)

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT}$$

$$= \frac{10{,}0 \text{ mmHg} \times \dfrac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 5{,}38 \times 10^{-4}\, M$$

O volume da solução é 1 L, de modo que deve conter $5{,}38 \times 10^{-4}$ mol de Hb. Vamos utilizar este valor para calcular a massa molar:

$$\text{mols de Hb} = \frac{\text{massa de Hb}}{\text{massa molar de Hb}}$$

$$\text{massa molar de Hb} = \frac{\text{massa de Hb}}{\text{mols de Hb}}$$

$$= \frac{35{,}0 \text{ g}}{5{,}38 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$= 6{,}51 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$

**Problemas semelhantes: 12.64, 12.66.**

***Exercício*** Uma solução que contém 2,47 g de um polímero orgânico em 202 mL de benzeno tem uma pressão osmótica de 8,63 mmHg a 21°C. Calcule a massa molar do polímero.

Uma pressão de 10,0 mmHg, tal como no Exemplo 12.11, pode ser medida com facilidade e acurária. Por isso, as medidas de pressão osmótica são muito úteis para determinar massas molares de moléculas grandes, como as proteínas. Para verificar como a técnica da pressão osmótica é mais prática do que a da diminuição do ponto de congelamento, vamos estimar a variação do ponto de congelamento da solução de hemoglobina referida no Exemplo 12.11. Se a solução aquosa for muito diluída, podemos supor que a molaridade é aproximadamente igual à molalidade. (A molaridade seria igual à molalidade se a densidade da solução aquosa fosse 1 g/mL.) Então, a partir da Equação (12.7), escrevemos

**A densidade do mercúrio é 13,6 g/mL. Portanto, 10 mmHg correspondem a uma coluna de água com 13,6 cm de altura.**

$$\Delta T_c = (1{,}86°\text{C}/m)(5{,}38 \times 10^{-4}\, m)$$

$$= 1{,}00 \times 10^{-3}°\text{C}$$

Uma diminuição do ponto de congelamento de um milésimo de grau é uma variação de temperatura demasiado pequena para ser medida com acurácia. Por

esta razão, a técnica da diminuição do ponto de congelamento é mais adequada para determinar a massa molar de moléculas menores e mais solúveis, isto é, moléculas com massas molares de 500 g ou menos, dado que as diminuições dos pontos de congelamento das respectivas soluções são muito maiores.

## 12.7 Propriedades coligativas de soluções eletrolíticas

O estudo das propriedades coligativas de eletrólitos requer uma abordagem ligeiramente diferente da que utilizamos para estudar as propriedades coligativas de não eletrólitos. Isto se deve ao fato de os eletrólitos, quando em solução, se dissociarem em íons, de modo que uma unidade de um composto eletrolítico se separa em duas ou mais partículas. (Lembre-se de que é o número total de partículas que determina as propriedades coligativas de uma solução.) Por exemplo, cada unidade de NaCl dissocia-se em dois íons – $Na^+$ e $Cl^-$. Então, as propriedades coligativas de uma solução 0,1 *m* de NaCl devem assumir o dobro do valor do de uma solução 0,1 *m* de um não eletrólito, tal como a sacarose. De modo semelhante, deveremos esperar que a diminuição do ponto de congelamento de uma solução 0,1 *m* de $CaCl_2$ seja o triplo da de uma solução 0,1 *m* de sacarose porque cada partícula de $CaCl_2$ produz três íons. Para dar conta deste efeito, definimos uma quantidade que designamos por ***fator de van't Hoff***[3], que é dado por

$$i = \frac{\text{número total de partículas na solução depois da dissociação}}{\text{números de unidades dissolvidas inicialmente na solução}} \tag{12.9}$$

Cada unidade de NaCl ou $KNO_3$ que se dissocia produz dois íons ($i$ = 2); cada unidade de $Na_2SO_4$ ou $MgCl_2$ que se dissocia produz três íons ($i$ = 3).

Então, *i* deve ser 1 para todos os não eletrólitos. Para eletrólitos fortes como NaCl e $KNO_3$, *i* deve ser 2, e para eletrólitos fortes como $Na_2SO_4$ e $CaCl_2$, *i* deve ser 3. Consequentemente, as equações que traduzem as propriedades coligativas têm de ser modificadas do seguinte modo

$$\Delta T_e = iK_e m \tag{12.10}$$

$$\Delta T_c = iK_c m \tag{12.11}$$

$$\pi = iMRT \tag{12.12}$$

Na realidade, as propriedades coligativas das soluções de eletrólitos assumem geralmente valores menores do que o esperado porque, a concentrações elevadas, as forças eletrostáticas entram em ação e levam à formação de pares iônicos. Um ***par iônico*** é formado por *um ou mais cátions e um ou mais ânions mantidos juntos por forças eletrostáticas.* A presença de pares iônicos reduz o número de partículas em solução, causando uma redução nas propriedades coligativas (Figura 12.14). Os eletrólitos que contêm íons com carga maior que 1, como $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, $SO_4^{2-}$ e $PO_4^{3-}$, têm maior tendência em formar pares iônicos do que os eletrólitos formados por íons de carga única, como NaCl e $KNO_3$.

A Tabela 12.3 mostra os valores de *i* medidos experimentalmente e calculados assumindo completa dissociação para vários eletrólitos fortes. Como podemos ver, a concordância é boa, mas não perfeita, indicando que, àquela concentração, a formação de pares iônicos nestas soluções é apreciável.

(a)

(b)

**Figura 12.14** (a) Íons livres e (b) pares iônicos em solução. Estes pares iônicos não têm carga e, portanto, não podem conduzir eletricidade em solução.

[3] Jacobus Hendricus van't Hoff (1852-1911). Químico holandês. Foi um dos químicos mais importantes do seu tempo e deu contribuições significativas para a termodinâmica, a estrutura molecular, a atividade óptica e a química de soluções. Em 1901, recebeu o Prêmio Nobel de Química.

**Tabela 12.3** Fatores de van't Hoff para soluções eletrolíticas 0,0500 *M* a 25°C

| Eletrólito | *i* (Medido) | *i* (Calculado) |
|---|---|---|
| Sacarose* | 1,0 | 1,0 |
| HCl | 1,9 | 2,0 |
| NaCl | 1,9 | 2,0 |
| $MgSO_4$ | 1,3 | 2,0 |
| $MgCl_2$ | 2,7 | 3,0 |
| $FeCl_3$ | 3,4 | 4,0 |

* A sacarose é um não eletrólito e é apresentada aqui apenas para fins de comparação.

### Revisão de conceitos

Indique que composto em cada um dos seguintes grupos tem a maior tendência em formar pares iônicos na água: (a) NaCl ou $Na_2SO_4$, (b) $MgCl_2$ ou $MgSO_4$, (c) LiBr ou KBr.

## Exemplo 12.12

A pressão osmótica de uma solução 0,010 *M* de iodeto de potássio (KI) a 25°C é 0,465 atm. Calcule o fator de van't Hoff para o KI a esta concentração.

***Estratégia*** Note que KI é um eletrólito forte, de modo que se espera que se dissocie completamente em solução. Se assim for, a sua pressão osmótica será

$$2(0{,}010\ M)(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K}) = 0{,}489\ \text{atm}$$

Contudo, a pressão osmótica medida é de apenas 0,465 atm. Esta pressão osmótica, inferior à prevista, significa que há formação de pares iônicos, os quais reduzem o número de partículas em solução (íons $K^+$ e $I^-$).

***Solução*** A partir da Equação (12.12), temos

$$i = \frac{\pi}{MRT}$$
$$= \frac{0{,}465\ \text{atm}}{(0{,}010\ M)(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}$$
$$= 1{,}90$$

Problema semelhante: 12.77

***Exercício*** A diminuição do ponto de congelamento de uma solução 0,100 *m* de $MgSO_4$ é 0,225°C. Calcule o fator de van't Hoff do $MgSO_4$ a esta concentração.

### Revisão de conceitos

A pressão osmótica do sangue é de cerca de 7,4 atm. Qual é a concentração aproximada de uma solução salina (NaCl em solução) que um médico deve utilizar para administrar uma injeção intravenosa? Utilize 37°C como temperatura fisiológica.

O texto *Química em Ação* na página 548 descreve a diálise, o procedimento médico por meio do qual o sangue de um doente renal é limpo de toxinas.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Diálise

A função dos rins é filtrar o sangue a fim de eliminar os produtos metabólicos, como a ureia, as toxinas, o excesso de sais minerais e a água. Nos humanos, um par de rins tem uma massa combinada de apenas cerca de 312 gramas. Apesar do seu pequeno tamanho, flui através dos rins um grande volume de sangue (cerca de 1 L/min). Cada rim contém vários milhões de unidades de filtragem chamadas nefrônios, que transportam sangue da artéria renal para os glomérulos, uma rede de capilares minúsculos. Nos glomérulos, a pressão sanguínea força a água e as substâncias dissolvidas através dos poros dos capilares, mas não as proteínas nem os glóbulos vermelhos do sangue, porque são muito grandes. O fluido filtrado contém muitas substâncias que o sangue não pode perder em grandes quantidades: sais, açúcares, aminoácidos e água. A maior parte das substâncias é reintroduzida no sangue por meio de um processo denominado transporte ativo (movimento de uma substância a partir de uma região de baixa concentração para uma região de concentração mais elevada). Grande parte da água também volta para o sangue por osmose. Finalmente, o excesso de água e de sais minerais e os resíduos são eliminados do organismo como urina.

A disfunção renal pode pôr a vida em risco. Quando os rins falham, o sangue tem de ser purificado por um processo de diálise no qual os produtos residuais do organismo são removidos por meios artificiais. Na *hemodiálise*, que é um tipo de tratamento, o sangue é removido do corpo e bombeado para uma máquina que filtra as substâncias tóxicas do sangue e, em seguida, reintroduz o sangue purificado de volta à corrente sanguínea do paciente. Por um procedimento cirúrgico simples, o sangue é bombeado da artéria do paciente, passa pela máquina de diálise e volta para a veia. A máquina de diálise possui uma membrana artificial porosa que separa o sangue de um fluido (o dialisato) que contém muitos dos componentes do sangue em concentrações semelhantes, de modo que não há passagem deles entre o sangue e o dialisato através da membrana. O tamanho dos poros da membrana é tal que apenas os produtos de resíduos pequenos podem passar através deles para o dialisato para serem purificados. Novamente, proteínas, células e outros componentes importantes do sangue são impedidos por seu tamanho de passar através da membrana e permanecem no sangue purificado (dialisado). Em geral, um procedimento de hemodiálise dura entre 4 a 6 horas. Em muitos casos, um tratamento semanal é suficiente para purificar o sangue.

Um paciente renal durante a diálise.

## 12.8 Coloides

As soluções discutidas até aqui são verdadeiras misturas homogêneas. Consideremos agora o que acontece se adicionarmos areia fina a um béquer com água e o agitarmos. As partículas de areia ficam inicialmente em suspensão mas depois, gradualmente, depositam-se no fundo. Este é um exemplo de uma mistura heterogênea. Entre estes dois extremos, há um estado intermediário chamado suspensão coloidal, ou simplesmente, um coloide. Um ***coloide*** é *uma dispersão de partículas de uma substância (a fase dispersa) em um meio dispersante constituído por outra substância.* As partículas coloidais são muito maiores que as moléculas de solutos normais; elas variam entre $1 \times 10^3$ pm e $1 \times 10^6$ pm. Além disso, a uma solução coloidal falta a homogeneidade de uma solução normal. Tanto a fase dispersa como a fase dispersante podem ser gases, líquidos, sólidos ou uma combinação de diferentes fases, conforme mostra a Tabela 12.4.

**Tabela 12.4** Tipos de coloides

| Meio dispersante | Fase dispersa | Nome | Exemplo |
|---|---|---|---|
| Gás | Líquido | Aerossol | Nevoeiro |
| Gás | Sólido | Aerossol | Fumaça |
| Líquido | Gás | Espuma | Chantili |
| Líquido | Líquido | Emulsão | Maionese |
| Líquido | Sólido | Sol | Leite de magnésia |
| Sólido | Gás | Espuma | Isopor |
| Sólido | Líquido | Gel | Geleia, manteiga |
| Sólido | Sólido | Sol sólido | Certas ligas (aço), pedras preciosas (metal disperso em vidro) |

**Figura 12.15** Três feixes de luz branca que, ao atravessar um coloide de partículas de enxofre em água, mudam a sua cor para laranja, rosa e verde-azulado. As cores produzidas dependem do tamanho das partículas e também da posição do observador. Quanto menores as partículas dispersas, mais curtos (mais azulados) os comprimentos de onda.

Muitos coloides são familiares. Um *aerossol* consiste em gotículas líquidas ou sólidas dispersas em um gás. A fumaça e o nevoeiro são exemplos de aerossóis. A maionese, feita ao dispersar óleo em água, é um exemplo de uma *emulsão*, que é constituída por gotículas de líquido dispersas em outro líquido. O leite de magnésia é um exemplo de um *sol*, uma suspensão de um sólido em um líquido.

O *efeito Tyndall*[4] permite distinguir uma solução de um coloide. A fase dispersa decompõe um feixe de luz quando este atravessa um coloide (Figura 12.15). Tal não se observa com soluções normais porque as moléculas de soluto são demasiado pequenas para interagir com a luz visível. Outra demonstração do efeito Tyndall é a decomposição da luz solar pela poeira ou pela fumaça existentes no ar (Figura 12.16).

**Figura 12.16** Luz solar decomposta por partículas de poeira do ar.

## Coloides hidrofílicos e hidrofóbicos

Entre os coloides mais importantes estão aqueles em que o meio dispersante é a água. Tais coloides dividem-se em duas categorias: ***hidrofílicos***, ou *que gostam de água*, e ***hidrofóbicos***, ou *que têm horror à água*. Os coloides hidrofílicos são soluções que geralmente contêm moléculas muito grandes, como as proteínas. Na fase aquosa, uma proteína como a hemoglobina enrola-se de tal modo que as partes hidrofílicas da molécula, as que podem interagir favoravelmente com as moléculas de água por forças íon-dipolo ou por formação de ligações de hidrogênio, estão na superfície exterior (Figura 12.17).



**Figura 12.17** Grupos hidrofílicos na superfície de uma molécula de grandes dimensões, como uma proteína, estabilizam a molécula em água. Repare que todos estes grupos podem formar ligações de hidrogênio com a água.

[4] John Tyndall (1820-1893). Físico irlandês. Tyndall realizou trabalhos importantes na área do magnetismo e explicou o movimento das geleiras.

Partícula coloidal

Repulsão

Partícula coloidal

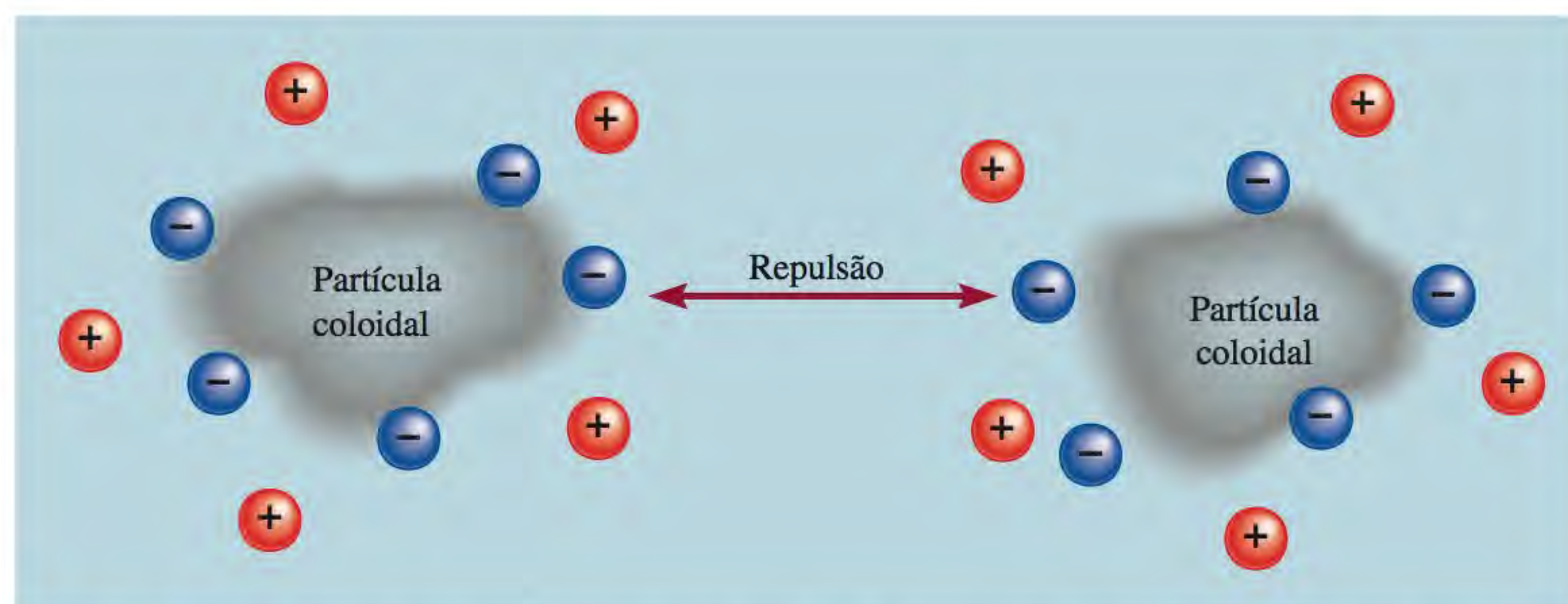



**Figura 12.18** Diagrama que mostra a estabilização de coloides hidrofóbicos. Ocorre a absorção de íons negativos na superfície, e a repulsão entre as cargas de mesmo sinal impede o agrupamento das partículas.

Normalmente, um coloide hidrofóbico não seria estável em água porque as suas partículas se agrupariam, como fazem as gotículas de óleo em água que se unem para formar um filme na superfície. Contudo, os coloides hidrofóbicos podem ser estabilizados por *adsorção* de íons na sua superfície (Figura 12.18). (Adsorção é a aderência a uma superfície e difere da absorção porque esta última significa a passagem para o interior do meio.) Os íons adsorvidos podem interagir com a água, estabilizando assim o coloide. Ao mesmo tempo, a repulsão eletrostática entre as partículas impede que estas se aglutinem. As partículas de solo nos rios e nas correntes de água são partículas hidrofóbicas estabilizadas deste modo. Quando a água doce entra no mar, as cargas das partículas são neutralizadas pelo meio fortemente salino, e as partículas agrupam-se para formar os sedimentos observados na foz dos rios.

Os coloides hidrofóbicos também podem ser estabilizados pela presença de grupos hidrofílicos na sua superfície. Considere o estearato de sódio, uma molécula do sabão que tem uma cabeça polar e uma longa cauda hidrocarbonada apolar (Figura 12.19). A ação de lavagem do sabão é o resultado das naturezas opostas da cauda (hidrofóbica) e da cabeça (hidrofílica). A cauda hidrocarbonada é facilmente solúvel em substâncias oleosas, que também são apolares, enquanto o grupo iônico —$COO^-$ permanece fora da superfície do óleo. Quando um número suficiente de moléculas de sabão rodeia uma gotícula de óleo, conforme mostra a Figura 12.20, o sistema fica solubilizado em água porque a parte exterior é agora largamente hidrofílica. É assim que as substâncias gordurosas são removidas pela ação do sabão.

Estearato de sódio ($C_{17}H_{35}COO^-Na^+$)

(a)

Cabeça hidrofílica

Cauda hidrofóbica

(b)

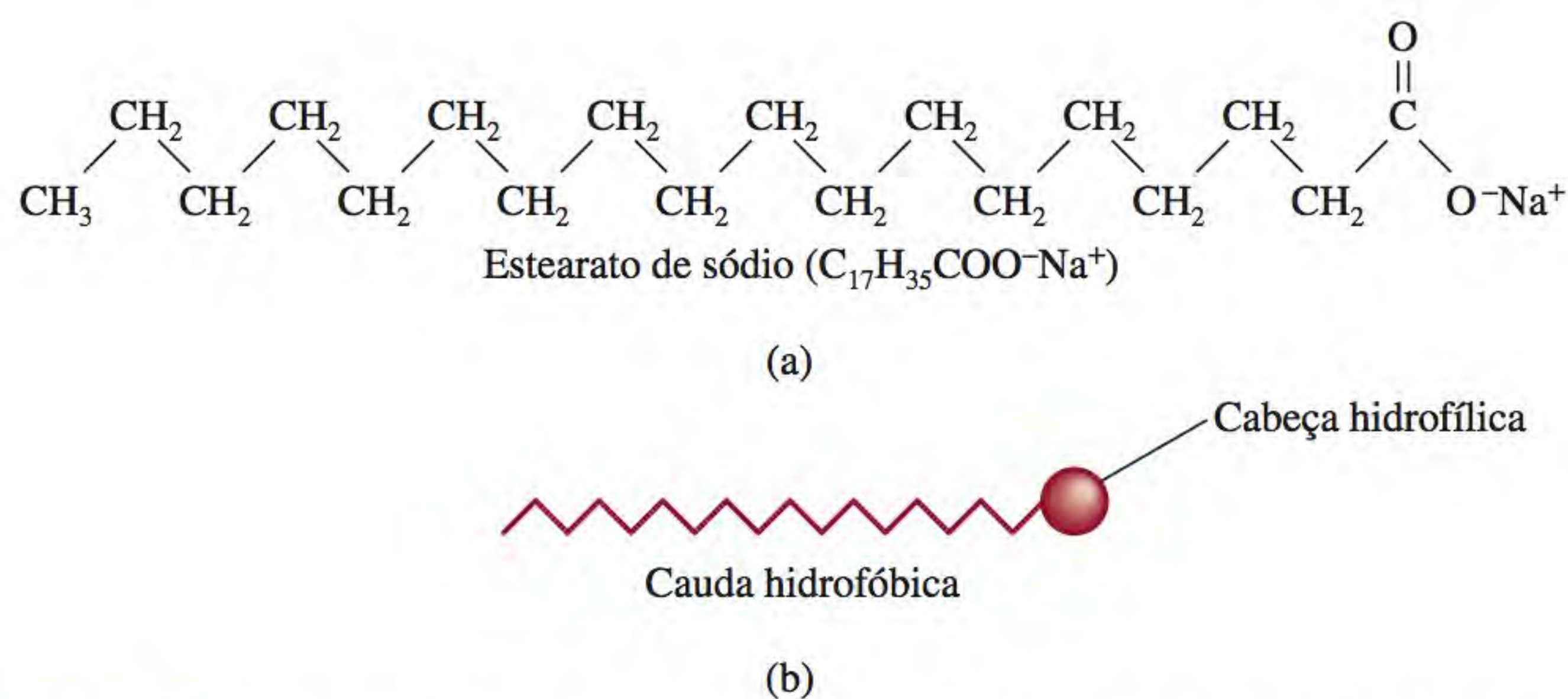



**Figura 12.19** (a) Molécula de estearato de sódio. (b) Representação simplificada da molécula que mostra uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica.

Gordura

(a) (b) (c)

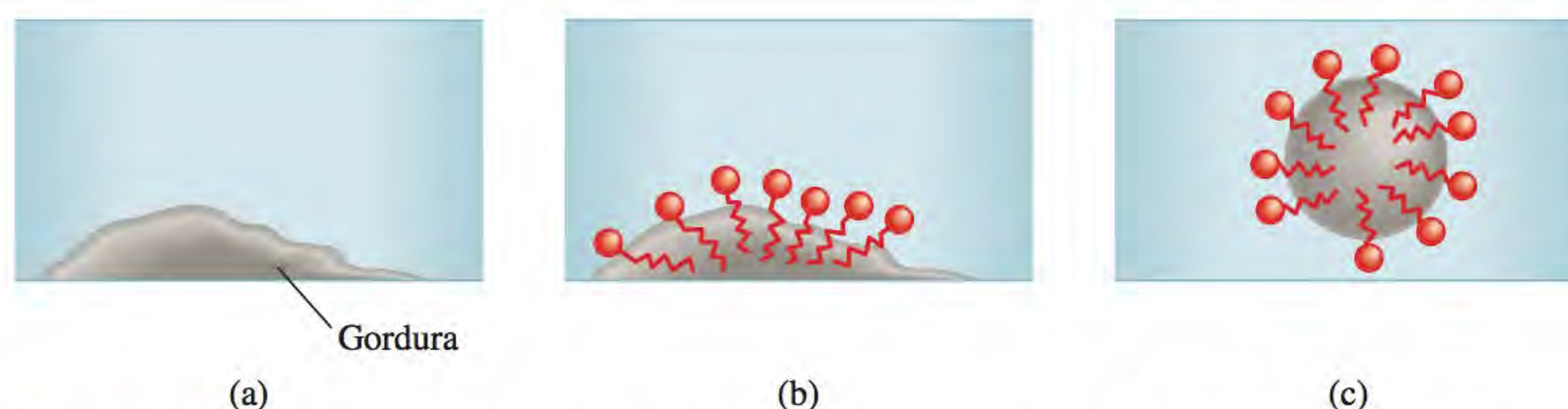



**Figura 12.20** Ação de lavagem do sabão. (a) A gordura (substância oleosa) não é solúvel em água. (b) Quando se adiciona sabão à água, as caudas não polares das moléculas de sabão dissolvem-se na gordura. (c) Finalmente, a gordura é removida na forma de emulsão. Repare que cada gotícula de óleo tem agora uma superfície exterior iônica hidrofílica.

## Equações-chave

$$\text{porcentagem em massa} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100\%$$

(12.1) Cálculo da porcentagem em massa de uma solução.

$$\text{molalidade } (m) = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{massa do solvente (kg)}}$$

(12.2) Para calcular a molalidade de uma solução.

$$c = kP$$

(12.3) Lei de Henry para calcular a solubilidade de gases.

$$P_1 = X_1 P^\circ_1$$

(12.4) Lei de Raoult relacionando a pressão de vapor de um líquido com a sua pressão de vapor em uma solução.

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ$$

(12.5) Abaixamento da pressão de vapor em termos da concentração da solução.

$$\Delta T_e = K_e m$$

(12.6) Elevação do ponto de ebulição

$$\Delta T_c = K_c m$$

(12.7) Diminuição do ponto de congelamento

$$\pi = MRT$$

(12.8) Pressão osmótica de uma solução.

$$i = \frac{\text{número real de partículas em solução após dissociação}}{\text{números de unidades inicialmente dissolvidas na solução}}$$

(12.9) Para calcular o fator de van't Hoff de uma solução eletrolítica.

## Resumo de fatos e conceitos

1. As soluções são misturas homogêneas de duas ou mais substâncias, as quais podem ser sólidas, líquidas ou gasosas.
2. A facilidade de dissolução de um soluto em um solvente é determinada pelas forças intermoleculares. A energia e a desordem que resultam da mistura das moléculas do soluto e do solvente são as forças que comandam o processo de dissolução.
3. A concentração de uma solução pode ser expressa em porcentagem em massa, fração molar, molaridade ou molalidade. A escolha das unidades depende das circunstâncias.
4. Geralmente, a solubilidade das substâncias sólidas e líquidas aumenta com a temperatura, enquanto a solubilidade dos gases em água diminui com a temperatura.
5. De acordo com a lei de Henry, a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás sobre a solução.
6. A lei de Raoult afirma que a pressão parcial de uma substância A sobre uma solução é igual ao produto da fração molar ($X_A$) de A pela pressão de vapor ($P_A^\circ$) de A puro. Uma solução ideal obedece à lei de Raoult qualquer que seja a sua concentração. Na prática, poucas soluções exibem comportamento ideal.

7. O abaixamento da pressão de vapor, a elevação do ponto de ebulição, a diminuição do ponto de congelamento e a pressão osmótica são propriedades coligativas das soluções, isto é, que dependem apenas do número de partículas de soluto presentes e não da sua natureza.
8. Em soluções eletrolíticas, a interação entre íons leva à formação de pares iônicos. O fator de van't Hoff fornece uma medida da extensão da dissociação de eletrólitos em solução.
9. Um coloide é uma dispersão de partículas de uma substância (cerca de $1 \times 10^3$ pm a $1 \times 10^6$ pm) em outra substância. Um coloide distingue-se de uma solução comum pelo efeito Tyndall, o qual é a dispersão da luz visível por partículas coloidais. Em relação à água, os coloides classificam-se em hidrofílicos e hidrofóbicos.

## Palavras-chave

Coloide, p. 548
Cristalização fracionada, p. 529
Cristalização, p. 521
Diminuição do ponto de congelamento, $\Delta T_c$, p. 539
Destilação fracionada, p. 537
Elevação do ponto de ebulição, $\Delta T_e$, p. 538
Fator de van't Hoff, *i*, p. 546
Hidrofílico, p. 549
Hidrofóbico, p. 549
Lei de Henry, p. 531
Lei de Raoult, p. 534
Membrana semipermeável, p. 541
Miscível, p. 523
Molalidade, p. 525
Não volátil, p. 534
Osmose, p. 541
Par iônico, p. 546
Porcentagem em massa, p. 524
Pressão osmótica ($\pi$), p. 541
Propriedades coligativas, p. 534
Solução ideal, p. 536
Solução insaturada, p. 521
Solução saturada, p. 521
Solução supersaturada, p. 521
Solvatação, p. 523
Volátil, p. 535

## Questões e problemas

### Tipos de soluções

***Questões de revisão***

**12.1** Diferencie as soluções insaturada, saturada e supersaturada.

**12.2** A partir de que tipo de solução, dentre as referidas na Questão 12.1, ocorre a cristalização ou a precipitação? Como se distingue um cristal de um precipitado?

### Abordagem molecular do processo de dissolução

***Questões de revisão***

**12.3** Descreva resumidamente o processo de dissolução em nível molecular. Utilize a dissolução de um sólido em um líquido como exemplo.

**12.4** Baseando a sua resposta em considerações sobre forças intermoleculares, explique o significado de "semelhante dissolve semelhante".

**12.5** O que é solvatação? Que fatores influenciam o processo de solvatação? Dê dois exemplos de processos de solvatação, um envolvendo interações íon-dipolo e outro envolvendo forças de dispersão.

**12.6** Explique em termos moleculares por que alguns processos de dissolução são endotérmicos e outros são exotérmicos.

**12.7** Explique por que o processo de dissolução conduz geralmente a um aumento da desordem.

**12.8** Descreva os fatores que afetam a solubilidade de um sólido em um líquido. O que significa dizer que dois líquidos são miscíveis?

***Problemas***

**12.9** Por que o naftaleno ($C_{10}H_8$) é mais solúvel do que o CsF em benzeno?

**12.10** Explique por que o etanol ($C_2H_5OH$) não é solúvel em cicloexano ($C_6H_{12}$).

**12.11** Coloque os seguintes compostos em ordem crescente de solubilidade em água: $O_2$, LiCl, $Br_2$ e metanol ($CH_3OH$).

**12.12** Explique as diferenças de solubilidade em água dos álcoois indicados a seguir:

| Composto | Solubilidade em água (g/100 g) a 20°C |
|---|---|
| $CH_3OH$ | ∞ |
| $CH_3CH_2OH$ | ∞ |
| $CH_3CH_2CH_2OH$ | ∞ |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ | 9 |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ | 2,7 |

(*Nota:* ∞ significa que a água e o álcool são miscíveis em todas as proporções.)

### Unidades de concentração

***Questões de revisão***

**12.13** Defina os seguintes termos usados para exprimir concentrações e diga quais são as suas unidades: porcentagem em massa, fração molar, molaridade e molalidade. Compare as suas vantagens e desvantagens.

**12.14** Esquematize os passos necessários para interconverter molaridades, molalidades e porcentagens em massa.

### *Problemas*

**12.15** Calcule a porcentagem em massa de soluto nas seguintes soluções: (a) 5,50 g de NaBr em 78,2 g de solução aquosa. (b) 31,0 g de KCl em 152 g de água. (c) 4,5 g de tolueno em 29 g de benzeno.

**12.16** Calcule a quantidade de água (em gramas) que se deve adicionar a: (a) 5,00 g de ureia, $(NH_2)_2CO$, para preparar uma solução de 16,2% em massa. (b) 26,2 g de $MgCl_2$ para preparar uma solução de 1,5% em massa.

**12.17** Calcule a molalidade das seguintes soluções: (a) 14,3 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em 676 g de água. (b) 7,20 mols de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) em 3546 g de água.

**12.18** Calcule a molalidade das seguintes soluções: (a) solução de NaCl, 2,50 *M* (densidade da solução = 1,08 g/mL). (b) solução de KBr, 48,2% em massa.

**12.19** Calcule as molalidades das seguintes soluções aquosas: (a) solução 1,22 *M* de açúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) (densidade da solução = 1,12 g/mL). (b) solução 0,87 *M* de NaOH (densidade da solução = 1,04 g/mL). (c) solução 5,24 *M* de $NaHCO_3$ (densidade da solução = 1,19 g/mL).

**12.20** Para soluções aquosas diluídas, para as quais a densidade é aproximadamente igual à densidade do solvente puro, a molalidade da solução é igual à sua molaridade. Mostre que esta afirmação está correta para uma solução aquosa 0,010 *M* de ureia, $(NH_2)_2CO$.

**12.21** A quantidade de álcool existente nas bebidas alcoólicas destiladas pode ser expressa em termos de teor alcoólico, que se define como a porcentagem em volume de etanol ($C_2H_5OH$) presente. Calcule o número de gramas de álcool em 1 L de gim com teor alcoólico de 37,5. A densidade do etanol é 0,798 g/mL.

**12.22** O ácido sulfúrico concentrado que usamos em laboratório contém 98% em massa de $H_2SO_4$. Calcule a molalidade e a molaridade da solução ácida. A densidade da solução é 1,83 g/mL.

**12.23** Calcule a molaridade e a molalidade de uma solução de 30,0 g de $NH_3$ em 70,0 g de água. A densidade da solução é 0,982 g/mL.

**12.24** A densidade de uma solução aquosa contendo 10% em massa de etanol ($C_2H_5OH$) é 0,984 g/mL. (a) Calcule a molalidade desta solução. (b) Calcule a sua molaridade. (c) Que volume da solução conteria 0,125 mol de etanol?

## Efeito da temperatura na solubilidade

### *Questões de revisão*

**12.25** Como as solubilidades em água da maior parte dos compostos iônicos variam com a temperatura? E com a pressão?

**12.26** Descreva o processo de cristalização fracionada e as suas aplicações.

### *Problemas*

**12.27** Uma amostra de 3,20 g de um sal dissolve-se em 9,10 g de água para dar uma solução saturada a 25°C. Qual é a solubilidade do sal (em g de sal/100 g de $H_2O$)?

**12.28** A solubilidade do $KNO_3$ é de 155 g por 100 g de água a 75°C e de 38,0 g a 25°C. Que massa de $KNO_3$ (em gramas) cristalizará a partir da solução quando 100 g da sua solução saturada são resfriados de 75°C para 25°C?

**12.29** Uma amostra de 50 g de $KClO_3$ impuro (solubilidade = 7,1 g por 100 g de $H_2O$ a 20°C) está contaminada com 10% de KCl (solubilidade = 25,5 g por 100 g de $H_2O$ a 20°C). Calcule a quantidade mínima de água a 20°C que é necessária para dissolver todo o KCl da amostra. Quanto $KClO_3$ restará após este tratamento? (Admita que as solubilidades não são afetadas pela presença do outro composto.)

## Solubilidade de gases

### *Problemas de revisão*

**12.30** Discuta os fatores que influenciam a solubilidade de um gás em um líquido.

**12.31** O que é a poluição térmica? Por que ela é prejudicial para a vida aquática?

**12.32** O que diz a lei de Henry? Defina os termos da equação que traduz esta lei e indique as respectivas unidades. Como se explica a lei em termos da teoria cinética dos gases? Indique duas exceções à lei de Henry.

**12.33** Um estudante está observando dois béqueres com água. Um deles é aquecido a 30°C, e o outro, a 100°C. Em ambos os casos formam-se bolhas na água. Estas bolhas têm a mesma origem? Explique.

**12.34** Um homem comprou um peixe em uma loja de venda de animais. Quando voltou para casa, colocou o peixe em uma bacia com água que pouco antes fora fervida e depois rapidamente resfriada. Minutos mais tarde, o peixe morreu. Explique o que aconteceu.

### *Problemas*

**12.35** Um béquer contém água saturada com ar. Explique o que acontece se borbulharmos gás He a 1 atm na solução durante um período de tempo prolongado.

**12.36** Um mineiro que estava trabalhando a 260 m abaixo do nível do mar abriu uma garrafa de um refrigerante gaseificado no almoço. Para sua surpresa, o refrigerante parecia ter perdido gás. Pouco tempo depois, o mineiro subiu em um elevador até a superfície. Durante a subida, não conseguiu parar de soluçar. Por quê?

**12.37** A solubilidade do $CO_2$ em água a 25°C e 1 atm é 0,034 mol/L. Qual é a sua solubilidade nas condições atmosféricas? (A pressão parcial de $CO_2$ no ar é de 0,0003 atm.) Admita que o $CO_2$ obedece à lei de Henry.

**12.38** A solubilidade do $N_2$ no sangue a 37°C e a uma pressão parcial de 0,80 atm é de $5,6 \times 10^{-4}$ mol/L. Um mergulhador de profundidade respira ar comprimido com

a pressão parcial de $N_2$ igual a 4,0 atm. Admita que o volume total de sangue no corpo é de 5,0 L. Calcule a quantidade de $N_2$ liberado (em litros, a 37°C e 1 atm) quando o mergulhador volta à superfície, onde a pressão parcial de $N_2$ é de 0,80 atm.

## Propriedades coligativas de soluções não eletrolíticas

### *Questões de revisão*

**12.39** O que são propriedades coligativas? Qual é o significado da palavra "coligativo" neste contexto?

**12.40** Escreva a equação que traduz a lei de Raoult e descreva-a.

**12.41** Usando como exemplo uma solução de benzeno em tolueno, explique o que se entende por solução ideal.

**12.42** Escreva as equações que relacionam a elevação do ponto de ebulição e a diminuição do ponto de congelamento com a concentração de uma solução. Defina todos os termos e indique as suas unidades.

**12.43** Como o abaixamento da pressão de vapor se relaciona com a elevação do ponto de ebulição de uma solução?

**12.44** Use um diagrama de fases para mostrar as diferenças entre os pontos de congelamento e os pontos de ebulição de uma solução aquosa de ureia e da água pura.

**12.45** O que é osmose? O que é uma membrana semipermeável?

**12.46** Escreva a equação que relaciona a pressão osmótica com a concentração de uma solução. Defina todas as grandezas e indique as respectivas unidades.

**12.47** Explique por que se usa a molalidade no cálculo de elevações do ponto de ebulição e diminuição do ponto de congelamento e a molaridade no cálculo de pressões osmóticas.

**12.48** Descreva como você utilizaria medidas de diminuição do ponto de congelamento e de pressão osmótica para determinar a massa molar de um composto. Por que não se usa a elevação do ponto de ebulição e o abaixamento da pressão de vapor para o mesmo fim?

### *Problemas*

**12.49** Prepara-se uma solução dissolvendo 396 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em 624 g de água. Qual é a pressão de vapor desta solução a 30°C? (A pressão de vapor da água é 31,8 mmHg a 30°C).

**12.50** Quantos gramas de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) devem ser adicionados a 552 g de água para formar uma solução com uma pressão de vapor 2,0 mmHg mais baixa do que a pressão de vapor da água pura a 20°C? (A pressão de vapor da água a 20°C é 17,5 mmHg.)

**12.51** A pressão de vapor do benzeno é 100 mmHg a 26,1°C. Calcule a pressão de vapor de uma solução que contém 24,6 g de cânfora ($C_{10}H_{16}O$) dissolvidos em 98,5 g de benzeno. (A cânfora é um sólido pouco volátil.)

**12.52** As pressões de vapor do etanol ($C_2H_5OH$) e do 1-propanol ($C_3H_7OH$) a 35°C são 100 mmHg e 37,6 mmHg, respectivamente. Admita que os gases se comportam como gases perfeitos e calcule as pressões parciais do etanol e do 1-propanol a 35°C sobre uma solução de etanol em 1-propanol em que a fração molar do etanol é 0,300.

**12.53** A pressão de vapor do etanol ($C_2H_5OH$) a 20°C é 44 mmHg e a pressão de vapor do metanol ($CH_3OH$) à mesma temperatura é 94 mmHg. Prepara-se uma mistura de 30,0 g de metanol e 45,0 g de etanol (e considerada uma solução ideal). (a) Calcule a pressão de vapor do metanol e do etanol sobre esta solução a 20°C. (b) Calcule a fração molar do metanol e do etanol no vapor acima dessa solução a 20°C. (c) Sugira um método para separar os dois componentes da solução.

**12.54** Quantos gramas de ureia [$(NH_2)_2CO$] devem ser adicionados a 450 g de água para dar uma solução com uma pressão de vapor 2,50 mmHg abaixo da pressão de vapor da água pura a 30°C? (A pressão de vapor da água a 30°C é 31,8 mmHg.)

**12.55** Quais são os pontos de ebulição e de fusão de uma solução 2,47 *m* de naftaleno em benzeno? (O ponto de ebulição e o ponto de fusão do benzeno são 80,1°C e 5,5°C, respectivamente.)

**12.56** Uma solução aquosa contém o aminoácido glicina ($NH_2\,CH_2COOH$). Admitindo que não há ionização do ácido em água, calcule a molalidade da solução se ela congelar a −1,1°C.

**12.57** Os feromônios são compostos segregados pelas fêmeas de muitos insetos para atrair os machos. Um destes compostos contém 80,78% de C, 13,56% de H e 5,66% de O. Uma solução de 1,00 g deste feromônio em 8,50 g de benzeno congela a 3,37°C. Qual é a fórmula molecular e a massa molar deste composto? (O ponto de fusão normal do benzeno puro é 5,50°C.)

**12.58** A análise elementar de um sólido orgânico extraído da goma arábica (uma substância pastosa usada em adesivos, tintas e medicamentos) mostrou que este continha 40,0% de C, 6,7% de H e 53,3% de O. Uma solução de 0,650 g deste sólido em 27,8 g do solvente bifenila apresentou uma diminuição do ponto de congelamento de 1,56°C. Calcule a massa molar e a fórmula molecular do sólido. ($K_c$ para a bifenila é 8,00°C/*m*.)

**12.59** Quantos litros do anticongelante etilenoglicol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$] você deveria adicionar ao radiador de um carro contendo 6,50 L de água se a temperatura mínima durante o inverno fosse −20°C? Calcule o ponto de ebulição desta mistura água-etilenoglicol (A densidade do etilenoglicol é 1,11 g/mL.)

**12.60** Prepara-se uma solução ao condensar 4,00 L de um gás, medidos a 27°C e a 748 mmHg, em 58,0 g de benzeno. Calcule o ponto de congelamento desta solução.

**12.61** A massa molar do ácido benzoico ($C_6H_5COOH$) determinada pela medição da diminuição do ponto de congelamento em solução de benzeno é o dobro do valor esperado para a fórmula molecular $C_7H_6O_2$. Explique esta aparente anomalia.

**12.62** Uma solução de 2,50 g de um composto de fórmula empírica $C_6H_5P$ em 25,0 g de benzeno congela a 4,3°C. Calcule a massa molar e a fórmula molecular do soluto.

**12.63** Qual é a pressão osmótica (em atm) de uma solução aquosa 1,36 *M* de ureia [$(NH_2)_2CO$] a 22,0°C?

**12.64** Uma solução contendo 0,8330 g de um polímero de estrutura desconhecida em 170,0 mL de um solvente orgânico tem uma pressão osmótica de 5,20 mmHg a 25°C. Determine a massa molar do polímero.

**12.65** Dissolvem-se 7,480 g de um composto orgânico em água a fim de preparar 300,0 mL de solução. A solução tem uma pressão osmótica de 1,43 atm a 27°C. A análise deste composto mostra que ele contém 41,8% de C, 4,7% de H, 37,3% de O e 16,3% de N. Determine a fórmula molecular do composto.

**12.66** Uma solução de 6,85 g de um carboidrato em 100,0 g de água tem uma densidade de 1,024 g/mL e uma pressão osmótica de 4,61 atm a 20,0°C. Calcule a massa molar do carboidrato.

## Propriedades coligativas de soluções eletrolíticas

### *Questões de revisão*

**12.67** O que são pares iônicos? Que efeito a formação de pares iônicos tem nas propriedades coligativas de uma solução? Como a facilidade de formação de pares iônicos varia dependendo (a) das cargas dos íons, (b) do tamanho dos íons, (c) da natureza do solvente (polar *versus* apolar), (d) da concentração?

**12.68** Defina fator de van't Hoff. Que informação esta grandeza fornece?

### *Problemas*

**12.69** Qual das seguintes soluções aquosas tem (a) o ponto de ebulição mais elevado, (b) o ponto de fusão mais elevado e (c) a pressão de vapor mais baixa: $CaCl_2$ 0,35 *m* ou ureia 0,90 *m*? Explique. Pressuponha que o $CaCl_2$ se dissocia completamente.

**12.70** Considere duas soluções aquosas, uma de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e outra de ácido nítrico ($HNO_3$). Ambas congelam a −1,5°C. Que outras propriedades estas soluções têm em comum?

**12.71** Coloque as seguintes soluções em ordem decrescente de ponto de fusão: $Na_3PO_4$ 0,10 *m*, NaCl 0,35 *m*, $MgCl_2$ 0,20 *m*, $C_6H_{12}O_6$ 0,15 *m* e $CH_3COOH$ 0,15 *m*.

**12.72** Coloque as seguintes soluções aquosas em ordem decrescente de ponto de fusão e explique seu raciocínio: HCl 0,50 *m*, glicose 0,50 *m* e ácido acético 0,50 *m*.

**12.73** Quais são os pontos de congelamento e de ebulição normais das seguintes soluções? (a) 21,2 g de NaCl em 135 mL de água e (b) 15,4 g de ureia em 66,7 mL de água.

**12.74** A 25°C, a pressão de vapor da água pura é 23,76 mmHg, e a da água do mar, 22,98 mmHg. Admitindo que a água do mar contém apenas NaCl, calcule a sua concentração molal.

**12.75** Tanto o NaCl como o $CaCl_2$ são utilizados para derreter o gelo nas estradas e calçadas durante o inverno. Que vantagens estas substâncias têm em relação à sacarose ou à ureia no abaixamento do ponto de congelamento da água?

**12.76** Uma solução aquosa de NaCl com um concentração em massa de 0,86% é chamada de "soro fisiológico" porque a sua pressão osmótica é igual à da solução contida nas células sanguíneas. Calcule a pressão osmótica desta solução à temperatura normal do corpo humano (37°C). Note que a densidade da solução salina é 1,005 g/mL.

**12.77** As pressões osmóticas de soluções 0,010 *M* de $CaCl_2$ e de ureia são 0,605 atm e 0,245 atm a 25°C, respectivamente. Calcule o fator de van't Hoff para a solução de $CaCl_2$.

**12.78** Calcule a pressão osmótica de uma solução 0,0500 *M* de $MgSO_4$ a 25°C. (*Sugestão:* consulte a Tabela 12.3.)

## Coloides

### *Questões de revisão*

**12.79** O que são coloides? Com base na Tabela 12.4, por que não há coloides em que a fase dispersa e o meio dispersante sejam gases?

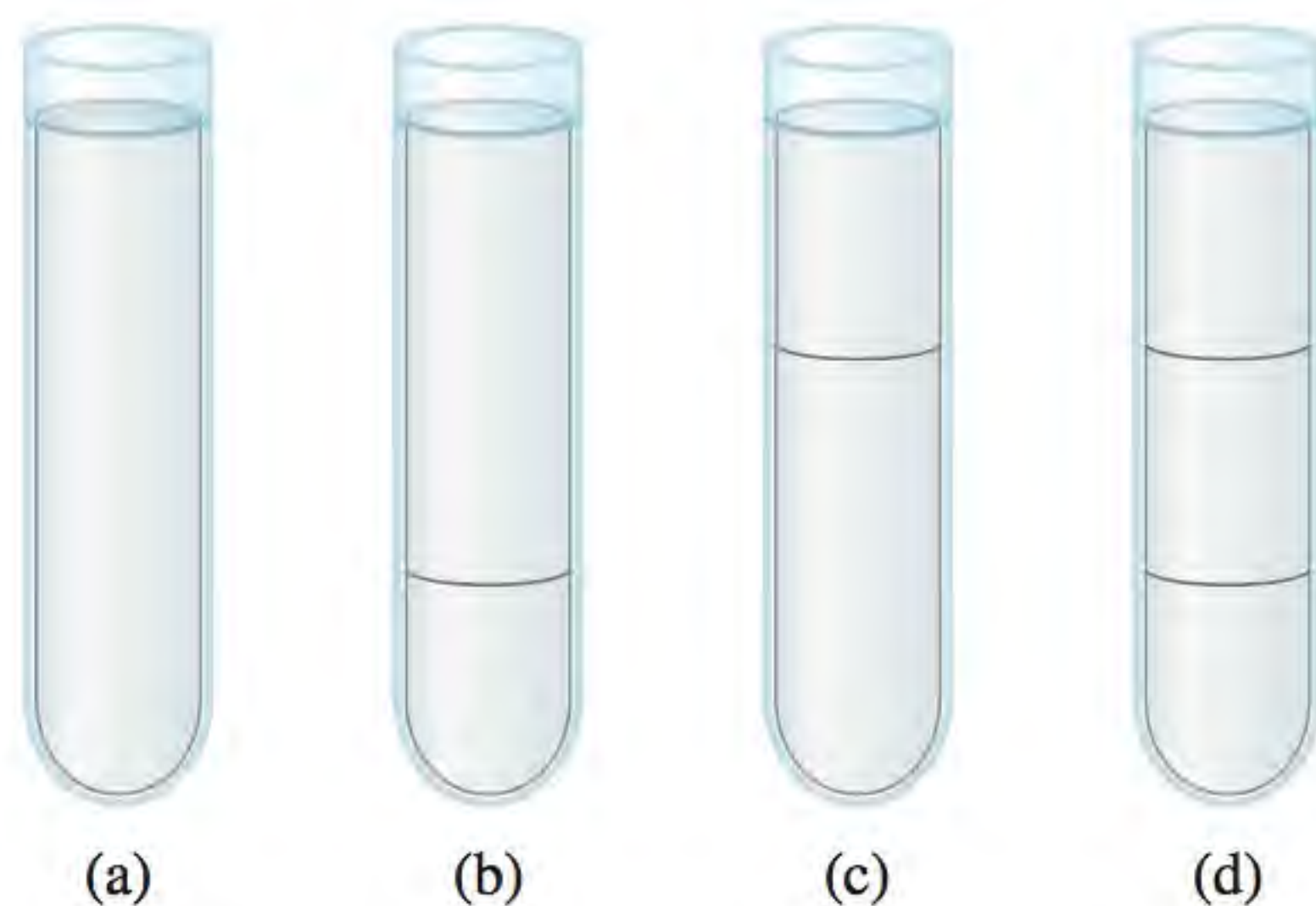
**12.80** Descreva como os coloides hidrofílicos e hidrofóbicos são estabilizados em água.

### *Problemas adicionais*

**12.81** Ambas as soluções aquosas A e B contêm ureia em concentrações diferentes. Com a exposição ao ar, a pressão de vapor de A mantém-se constante enquanto a de B diminui gradualmente. (a) Que solução tem o ponto de ebulição mais elevado? (b) No final as duas soluções atingem a mesma pressão de vapor. Justifique.

**12.82** A água e o metanol são miscíveis entre si mas não são miscíveis com o octano ($C_8H_{18}$). Qual das imagens a seguir representa corretamente o que acontece quando volumes iguais destes três líquidos são misturados em um tubo de ensaio a 20°C? Pressuponha que os volumes se adicionam. (As densidades dos líquidos

são: metanol: 0,792 g/mL; octano: 0,703 g/mL; água: 0,998 g/mL.)

(a) (b) (c) (d)

**12.83** A lisozima é uma enzima que rompe as paredes celulares das bactérias. Uma amostra de lisozima extraída da clara de ovo tem massa molar de 13,930 g. Dissolve-se 0,100 g desta enzima em 150 g de água a 25°C. Calcule o abaixamento da pressão de vapor, a diminuição do ponto de congelamento, a elevação do ponto de ebulição e a pressão osmótica desta solução. (A pressão de vapor da água a 25°C é 23,76 mmHg.)

**12.84** As soluções A e B têm pressões osmóticas de 2,4 atm e 4,6 atm, respectivamente, a uma certa temperatura. Qual é a pressão osmótica de uma solução preparada pela mistura de volumes iguais de A e B à mesma temperatura?

**12.85** Um pepino colocado em salmoura (solução saturada de sal em água) encolhe até se transformar em um pepino em conserva (picles). Explique.

**12.86** Dois líquidos A e B têm pressões de vapor de 76 mmHg e de 132 mmHg, respectivamente, a 25°C. Qual é a pressão de vapor total de uma solução ideal preparada misturando: (a) 1,00 mol de A e 1,00 mol de B e (b) 2,00 mols de A e 5,00 mols de B?

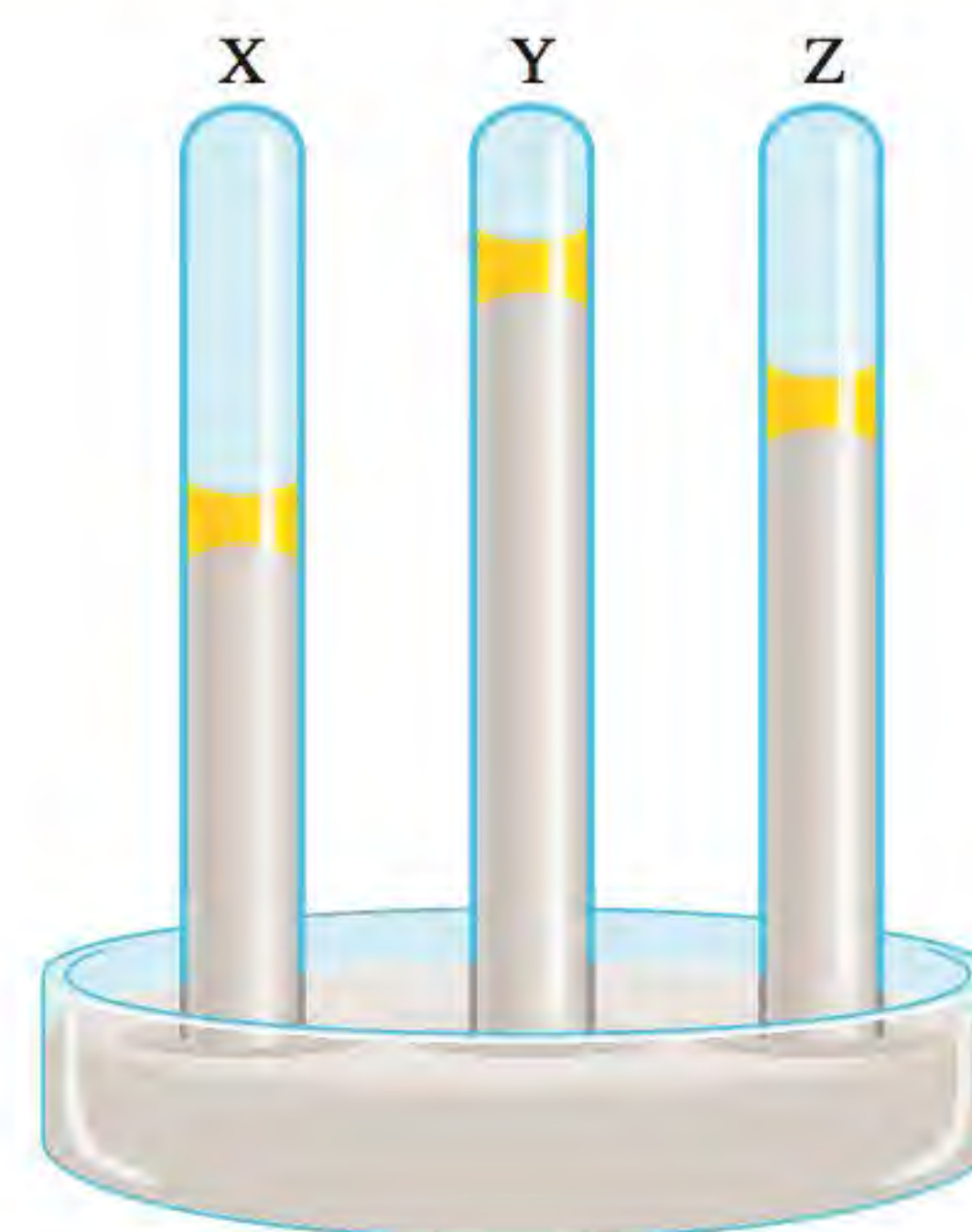
**12.87** Calcule o fator de van't Hoff de $Na_3PO_4$ em uma solução 0,40 *m* cujo ponto de fusão é −2,6°C.

**12.88** Uma amostra de 262 mL de uma solução que contém 1,22 g de açúcar tem uma pressão osmótica de 30,3 mmHg a 35°C. Qual é a massa molar do açúcar?

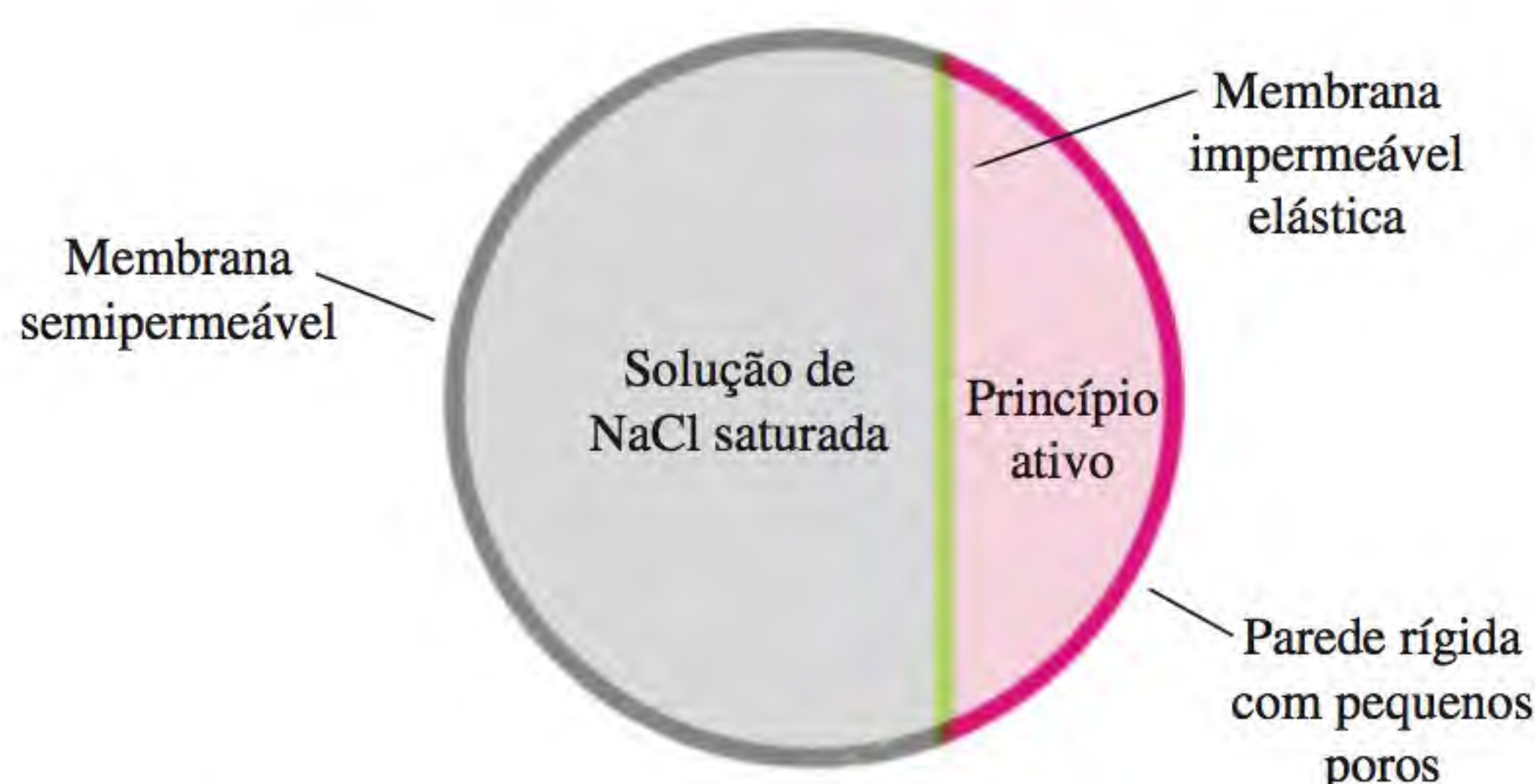
**12.89** Uma solução aquosa 0,10 *M* de ácido monoprótico HA tem uma pressão osmótica de 3,22 atm a 25°C. Qual é a porcentagem de ionização do ácido a esta concentração?

**12.90** Calcule a massa de naftaleno ($C_{10}H_8$) que deve ser adicionada a 250 g de benzeno ($C_6H_6$) para obter uma solução com uma diminuição de ponto de ebulição de 2,00°C abaixo daquela do benzeno puro.

**12.91** Considere os três manômetros de mercúrio a seguir. Sobre a coluna de mercúrio, um dos tubos tem 1 mL de água, outro tem 1 mL de uma solução 1 *m* de ureia e o terceiro tem 1 mL de uma solução 1 *m* de NaCl. Qual destas soluções está no tubo X, no Y e no Z?

X Y Z

**12.92** Um químico forense recebe um pó branco para analisar. Ele dissolve 0,50 g da substância em 8,0 g de benzeno. A solução congela a 3,9°C. O químico pode concluir que o composto é cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$)? Que hipóteses são feitas na análise?

**12.93** Existem medicamentos que têm a vantagem de liberar o princípio ativo para o organismo a uma velocidade constante, de modo que a sua concentração em qualquer momento não é tão alta a ponto de causar efeitos colaterais, nem tão baixa a ponto de não ser eficaz. Na figura a seguir, há um diagrama de uma pílula que age desta forma. Explique como ela funciona.

Membrana impermeável elástica
Membrana semipermeável
Solução de NaCl saturada
Princípio ativo
Parede rígida com pequenos poros

**12.94** Uma solução de 1,00 g de cloreto de alumínio anidro, $AlCl_3$, em 50,0 g de água congela a −1,11°C. A massa molar determinada a partir da diminuição do ponto de congelamento concorda com a calculada a partir da fórmula? Por quê?

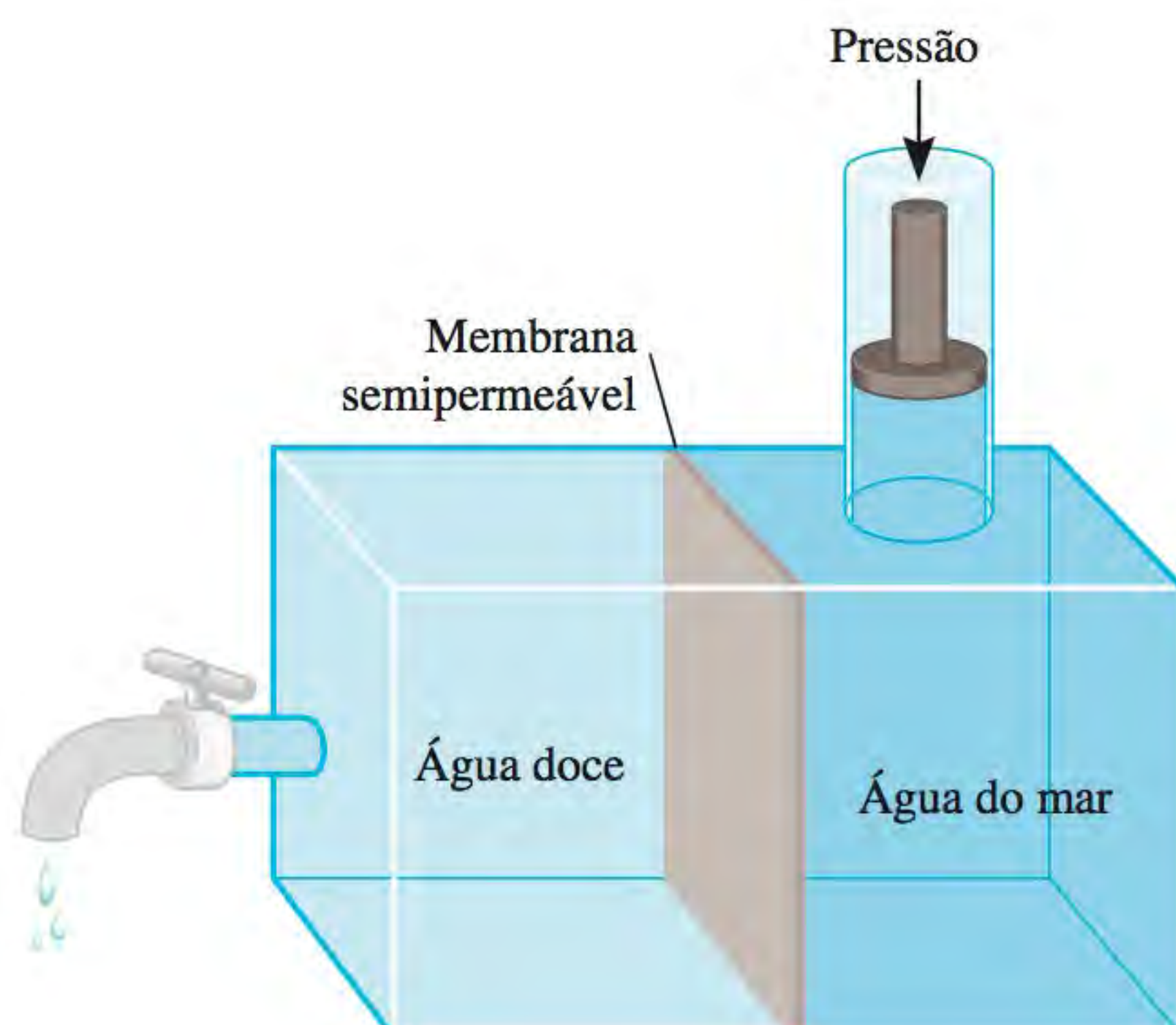
**12.95** A dessalinização é o processo de remoção dos sais dissolvidos na água do mar. Descreva resumidamente como você utilizaria a destilação e o congelamento em um processo de remoção dos sais dissolvidos na água do mar. (b) A dessalinização também pode ser realizada por meio da *osmose inversa*, na qual se utiliza alta pressão para diminuir a concentração da solução. Supondo uma amostra de água do mar com NaCl 0,50 *M*, calcule a pressão mínima que tem de ser aplicada para a osmose inversa a 25°C. Qual é a principal vantagem

da osmose inversa em relação à destilação e ao congelamento?

Pressão

Membrana semipermeável

Água doce

Água do mar

**12.96** Os peixes respiram o ar dissolvido na água por meio das suas brânquias. Pressuponha que as pressões parciais do oxigênio e do nitrogênio atmosféricos são de 0,20 atm e 0,80 atm, respectivamente, e calcule as frações molares do oxigênio e do nitrogênio na água a 298 K. Comente os seus resultados. Ver Exemplo 12.6 para as constantes de Henry.

**12.97** Uma proteína foi isolada como um sal de fórmula $Na_{20}P$ (esta notação significa que há 20 íons $Na^+$ associados com uma proteína $P^{20-}$). A pressão osmótica de uma solução contendo 0,225 g de proteína em um volume de 10,0 mL é 0,257 atm a 25,0°C. (a) A partir destes dados, calcule a massa molar da proteína. (b) Calcule a verdadeira massa molar da proteína.

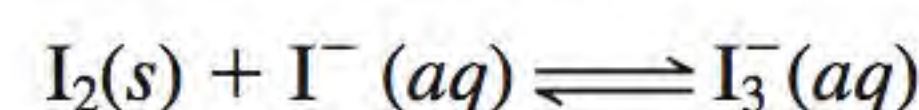
**12.98** Um composto orgânico não volátil Z foi utilizado para preparar duas soluções. A solução A contém 5,00 g de Z dissolvidos em 100 g de de água e a solução B contém 2,31 g de Z dissolvidos em 100 g de benzeno. A solução A tem uma pressão de vapor de 754,5 mmHg à temperatura de ebulição normal da água e a solução B tem a mesma pressão de vapor à temperatura de ebulição normal do benzeno. Calcule a massa molar de Z nas soluções A e B e explique a diferença.

**12.99** O peróxido de hidrogênio com concentração de 3,0% (3,0 g de $H_2O_2$ em 100 mL de solução) é vendido nas farmácias para uso como antisséptico. Para 10,0 mL de uma solução de $H_2O_2$ a 3,0%, calcule (a) o volume de $O_2$ (em litros) produzido a CPTP quando o composto sofre decomposição completa e (b) a razão entre o volume de $O_2$ recolhido e o volume inicial da solução de $H_2O_2$.

**12.100** Diga, dentre os álcoois referidos no Problema 12.12, qual você esperaria que fosse o melhor solvente para cada uma das seguintes substâncias e explique por quê: (a) $I_2$, (b) KBr, (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$.

**12.101** Antes de fechar a garrafa de uma bebida carbonatada, ela é pressurizada com uma mistura de ar e dióxido de carbono. (a) Explique por que ocorre efervescência quando se abre a garrafa. (b) Explique a formação de uma névoa junto à boca da garrafa logo após esta ter sido aberta.

**12.102** O iodo é apenas ligeiramente solúvel em água. Contudo, após a adição de íons iodeto (por exemplo, pela adição de KI), o iodo é convertido no íon tri-iodeto, o qual se dissolve facilmente:

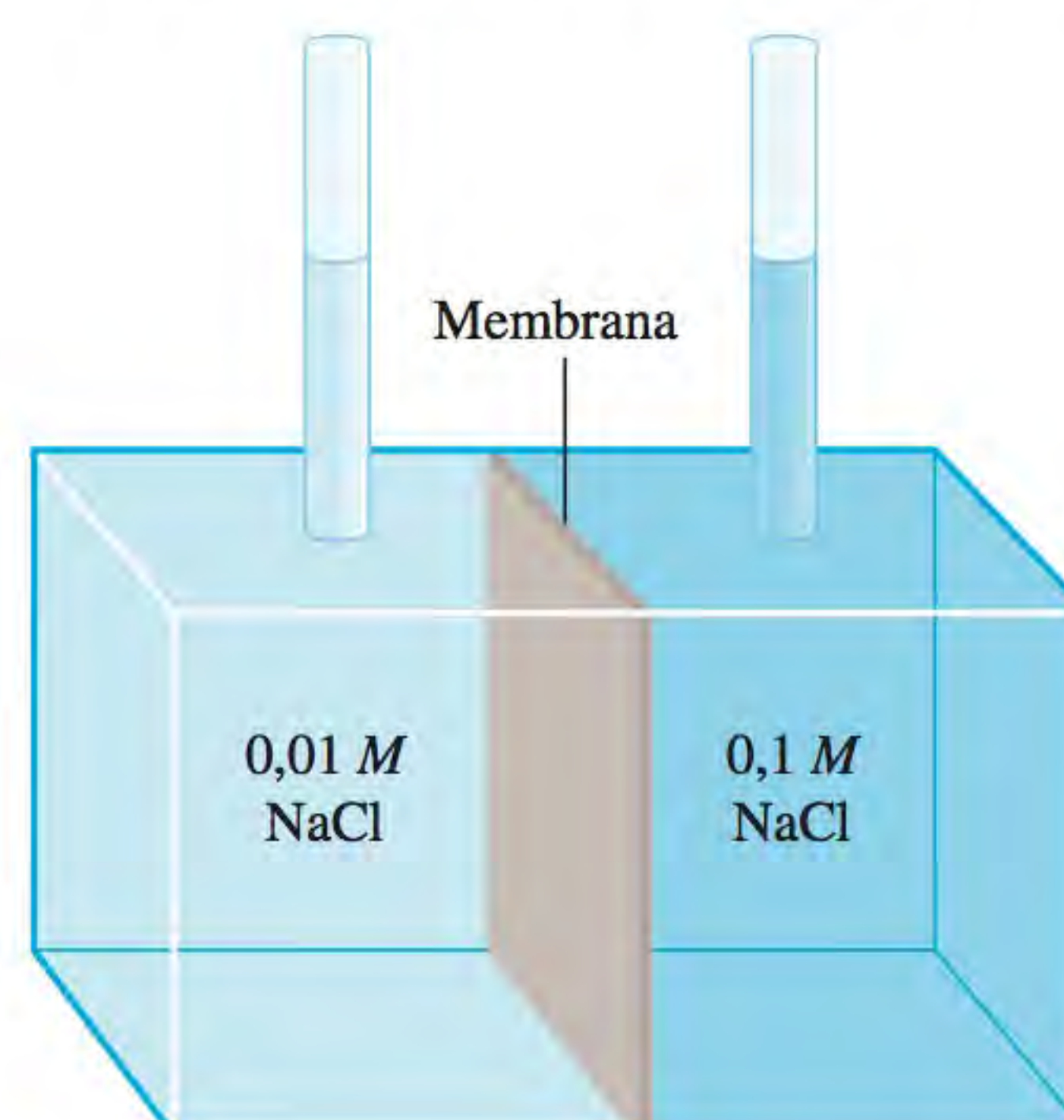
$$I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$$

Explique a alteração de solubilidade do $I_2$ em função das alterações nas forças intermoleculares.

**12.103** Dois copos, um contendo 50,0 mL de solução aquosa 1,0 *M* de glicose e o outro 50,0 mL de solução 2,0 *M* de glicose, são colocados em uma campânula selada à temperatura ambiente. Quais são os volumes em cada béquer depois de atingir o equilíbrio?

**12.104** Na montagem a seguir, o que acontece se a membrana é (a) permeável tanto à água como aos íons $Na^+$ e $Cl^-$, (b) permeável à água e aos íons $Na^+$ mas não aos íons $Cl^-$, (c) permeável à água, mas não aos íons $Na^+$ e $Cl^-$?

Membrana

0,01 *M* NaCl

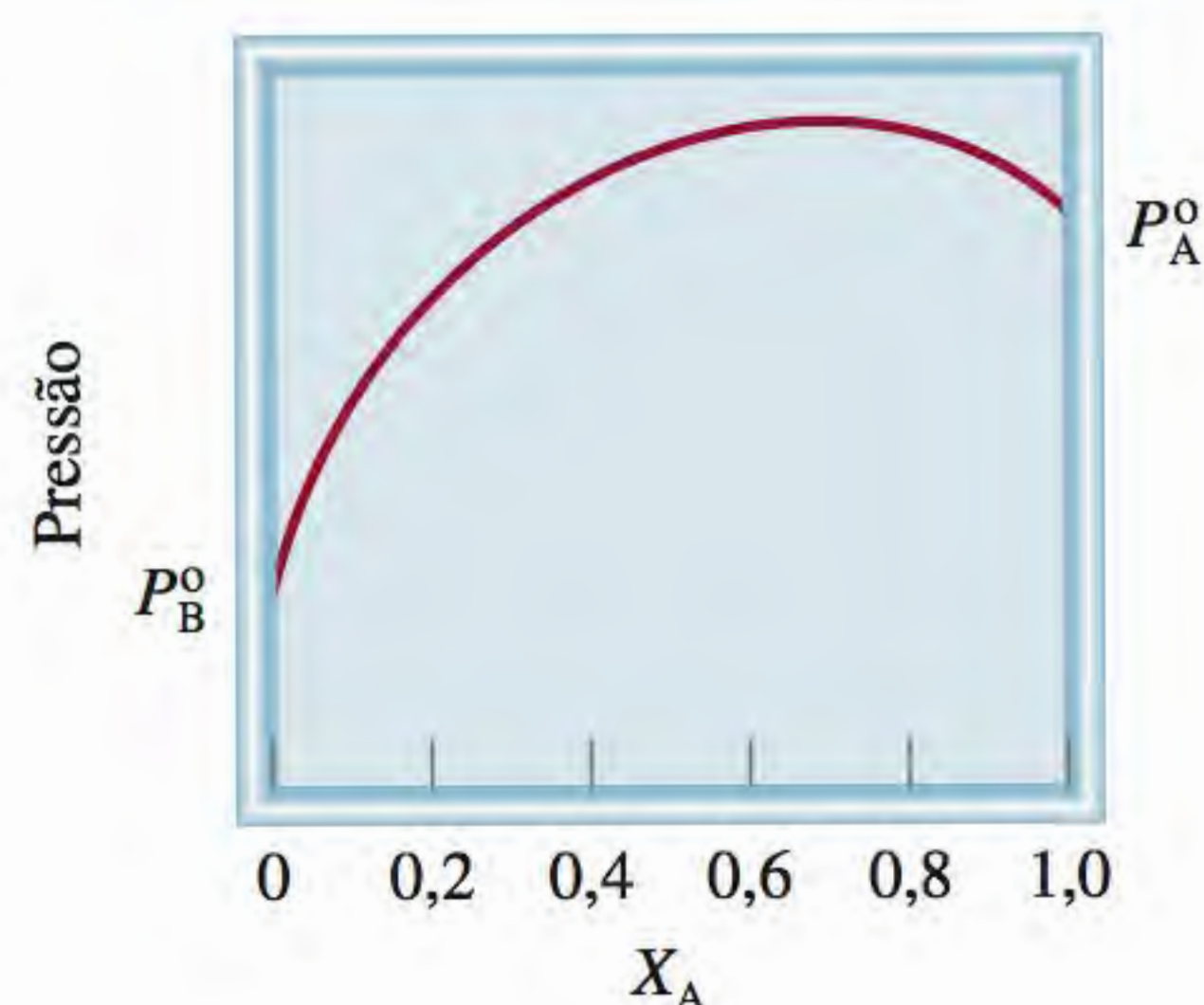
0,1 *M* NaCl

**12.105** Explique por que é essencial que os fluidos usados em injeções intravenosas tenham aproximadamente a mesma pressão osmótica do sangue.

**12.106** O ácido clorídrico concentrado em geral está disponível na concentração de 37,7% em massa. Qual é a sua concentração molar? (A densidade da solução é 1,19 g/mL.)

**12.107** Explique cada uma das seguintes afirmações: (a) O ponto de ebulição da água do mar é mais elevado que o da água pura. (b) O dióxido de carbono escapa da solução quando se abre uma garrafa de um refrigerante gaseificado. (c) As concentrações molar e molal de soluções aquosas diluídas são aproximadamente iguais. (d) Ao discutir as propriedades coligativas (exceto a pressão osmótica) de uma solução, é preferível exprimir a concentração em unidades de molalidade e não de molaridade. (c) O metanol (p.e. 65°C) é útil como anticongelante, mas deve ser removido do radiador do automóvel durante o verão.

**12.108** Dissolvem-se 10,2 g de uma mistura de NaCl e sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em um volume de água suficiente para preparar 250 mL de solução. A pressão osmótica da solução é 7,32 atm a 23°C. Calcule a porcentagem em massa de NaCl na mistura.

**12.109** Uma solução 0,050 *M* de ácido fluorídico (HF) tem 11% de ionização a 25°C. Calcule a pressão osmótica da solução.

**12.110** Apresenta-se a seguir as pressões de vapor de dois líquidos A e B com concentrações diferentes e a uma certa temperatura. Quais das seguintes afirmações são falsas? (a) As soluções têm um desvio negativo da lei de Raoult. (b) As moléculas A e B se atraem com menos intensidade do que as da sua própria espécie. (c) $\Delta H_{sol}$ é positivo. (d) A $X_A = 0,20$, a solução tem um ponto de ebulição mais alto do que o líquido B e um ponto de ebulição mais baixo do que o líquido A.



**12.111** Dissolve-se 1,32 g de uma mistura de cicloexano ($C_6H_{12}$) e naftaleno ($C_{10}H_8$) em 18,9 g de benzeno ($C_6H_6$). O ponto de fusão da solução é 2,2°C. Calcule a porcentagem em massa da mistura. (Ver as constantes na Tabela 12.2.)

**12.112** Como a solubilidade de um composto iônico depende: (a) da energia reticular, (b) do solvente (polar *versus* apolar), (c) das entalpias de hidratação do cátion e do ânion?

**12.113** Uma solução contém dois líquidos voláteis, A e B. Complete a tabela a seguir, em que o símbolo $\longleftrightarrow$ indica as forças intermoleculares atrativas.

| Forças atrativas | Desvio da lei de Raoult | $\Delta H_{sol}$ |
|---|---|---|
| $A \longleftrightarrow A$, $B \longleftrightarrow B$ > $A \longleftrightarrow B$ | | |
| | Negativo | |
| | | Zero |

**12.114** A concentração do ácido sulfúrico concentrado disponível comercialmente é 98,0% em massa ou 18 *M*. Calcule a densidade e a molalidade da solução.

**12.115** A concentração do ácido nítrico concentrado disponível comercialmente é 70,0% em massa ou 15,9 *M*. Calcule a densidade e a molalidade da solução.

**12.116** Uma mistura de etanol e de 1-propanol comporta-se idealmente a 36°C e está em equilíbrio com o seu vapor. Se a fração molar do etanol na solução for de 0,62, calcule a sua fração molar na fase vapor a esta temperatura. (As pressões de vapor do etanol puro e do 1-propanol a 36°C são 108 mmHg e 40,0 mmHg, respectivamente.)

**12.117** Os volumes de soluções ideais se adicionam. Isto significa que se 5 mL de A e 5 mL de B formarem uma solução ideal, o volume da solução é 10 mL. Dê uma interpretação molecular desta observação. Quando 500 mL de etanol ($C_2H_5OH$) são misturados com 500 mL de água, o volume final é inferior a 1000 mL. Por quê?

**12.118** A amônia ($NH_3$) é muito solúvel em água, mas o tricloreto de nitrogênio ($NCl_3$) não é. Explique.

**12.119** O sulfato de alumínio [$(Al_2(SO_4)_3$] é por vezes utilizado pelos municípios nas estações de tratamento de água para remover partículas indesejáveis. Explique como funciona este processo.

**12.120** O ácido acético é um ácido fraco que se ioniza em solução do seguinte modo:

$$CH_3COOH\,(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

Sabendo que o ponto de fusão de uma solução 0,106 *m* de $CH_3COOH$ é −0,203°C, calcule a porcentagem de ácido que se ionizou.

**12.121** A preparação de maionese requer que se bata um óleo em água até dividi-lo em pequenas gotículas na presença de gema de ovo. Qual é a função da gema do ovo? (*Sugestão:* a gema do ovo contém lecitinas, que são moléculas com uma cabeça polar e uma longa cauda hidrocarbonada apolar.)

**12.122** O ácido acético é uma molécula polar que pode formar ligações de hidrogênio com moléculas de água. Por isso, ele tem uma elevada solubilidade em água. Contudo, o ácido acético também é solúvel em benzeno ($C_6H_6$), um solvente apolar que não tem a capacidade de formar ligações de hidrogênio. Uma solução de 3,8 g de $CH_3COOH$ em 80 g de $C_6H_6$ tem um ponto de fusão de 3,5°C. Calcule a massa molar do soluto e sugira a sua possível estrutura. (*Sugestão:* as moléculas de ácido acético podem formar ligações de hidrogênio entre elas.)

**12.123** Uma amostra de 2,6 L de água contém 192 $\mu$g de chumbo. Esta concentração de chumbo excede o limite de segurança de 0,050 ppm por litro de água potável? [*Sugestão:* 1 $\mu$g = 1 $\times$ $10^{-6}$ g. Partes por milhão (ppm) define-se como (massa do componente/massa da solução) $\times$ $10^6$.]

**12.124** Alguns dos peixes no Oceano Antártico nadam na água a cerca de $-2$°C. (a) Para evitar que o seu sangue congele, qual deve ser a concentração (em molalidade) do sangue? Esta concentração é fisiologicamente razoável? (b) Recentemente, os cientistas descobriram um tipo especial de proteína no sangue destes peixes que, embora presente em concentrações bastante baixas ($\leq$ 0,001 *m*), tem a capacidade de evitar que o sangue congele. Sugira um mecanismo para a sua ação.

**12.125** Como sabemos, se uma lata de um refrigerante gaseificado é agitada e logo em seguida aberta, a bebida escapa violentamente. Contudo, se depois de agitar a lata lhe batermos suavemente com uma colher de metal, a "explosão" da bebida não acontece. Por quê?

**12.126** Por que os cubos de gelo (por exemplo, os que vemos nas formas de gelo em um congelador) não são transparentes?

**12.127** São colocados dois béqueres dentro de um recipiente fechado. O béquer A contém inicialmente 0,15 mol de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 100 g de benzeno ($C_6H_6$) e o béquer B contém inicialmente 31 g de um composto desconhecido dissolvido em 100 g de benzeno. Em equilíbrio, constatou-se que o béquer A perdeu 7,0 g de benzeno. Pressupondo comportamento ideal, calcule a massa molar do composto desconhecido. Justifique qualquer dos seus pressupostos.

**12.128** A 27°C, a pressão de vapor da água pura é 23,76 mmHg e a de uma solução de ureia é 22,98 mmHg. Calcule a molalidade da solução.

**12.129** Um exemplo do desvio positivo mostrado na Figura 12.8(a) é uma solução feita de acetona ($CH_3COCH_3$) e dissulfeto de carbono ($CS_2$). (a) Desenhe estruturas de Lewis destas moléculas. Explique o desvio em relação ao comportamento ideal em termos das forças intermoleculares. (b) Uma solução composta por 0,60 mol de acetona e 0,40 mol de dissulfeto de carbono tem uma pressão de vapor de 615 mmHg a 35,2°C. Qual seria a pressão de vapor se a solução se comportasse de forma ideal? As pressões de vapor dos solventes puros a essa mesma temperatura são: acetona: 349 mmHg; dissulfeto de carbono: 501 mmHg. (c) Preveja o sinal de $\Delta H_{sol}$.

**12.130** Os líquidos A (massa molar 100 g/mol) e B (massa molar 110 g/mol) formam uma solução ideal. A 55°C, o líquido A tem uma pressão de vapor de 95 mmHg, e o líquido B, uma pressão de vapor de 42 mmHg. Preparou-se uma solução misturando massas iguais de A e de B. (a) Calcule a fração molar de cada componente na solução. (b) Calcule as pressões parciais de A e de B sobre a solução a 55°C. (c) Suponha que uma parte do vapor descrito em (b) é condensada e forma um líquido em outro recipiente. Calcule a fração molar de cada componente neste líquido e a pressão de vapor de cada componente sobre este líquido a 55°C.

**12.131** A extremidade de um tubo muito comprido foi coberta com uma membrana semipermeável. A quantos metros o tubo deverá ser imerso na água do mar para que água doce passe através da membrana? Pressuponha que a água está a 20°C e considere-a como uma solução 0,70 *M* de NaCl. A densidade da água do mar é 1,03 g/cm$^3$ e a aceleração devido à gravidade é de 9,81 m/s$^2$.

**12.132** Dois béqueres, 1 e 2, contendo respectivamente 50 mL de ureia 0,10 *M* e 50 mL de ureia 0,20 *M*, foram colocados em um recipiente bem selado (ver Figura 12.12) a 298 K. Calcule a fração molar de ureia nas soluções em equilíbrio. Pressuponha comportamento ideal.

**12.133** Uma mistura dos líquidos A e B apresenta comportamento ideal. A 84°C, a pressão total de vapor de uma solução que contém 1,2 mol de A e 2,3 mols de B é 331 mmHg. Depois da adição de outro mol de B à solução, a pressão de vapor aumenta para 347 mmHg. Calcule a pressão de vapor de A e B puros a 84°C.

**12.134** Utilize a lei de Henry e a equação dos gases ideais para provar que a afirmação de que o volume de um gás que se dissolve em uma dada quantidade de um solvente é *independente* da pressão do gás. (*Sugestão:* a lei de Henry pode ser transformada em $n = kP$, onde $n$ é o número de mols do gás dissolvido no solvente.)

**12.135** (a) Derive a equação que relaciona a molalidade (*m*) de uma solução com a sua molaridade (*M*)

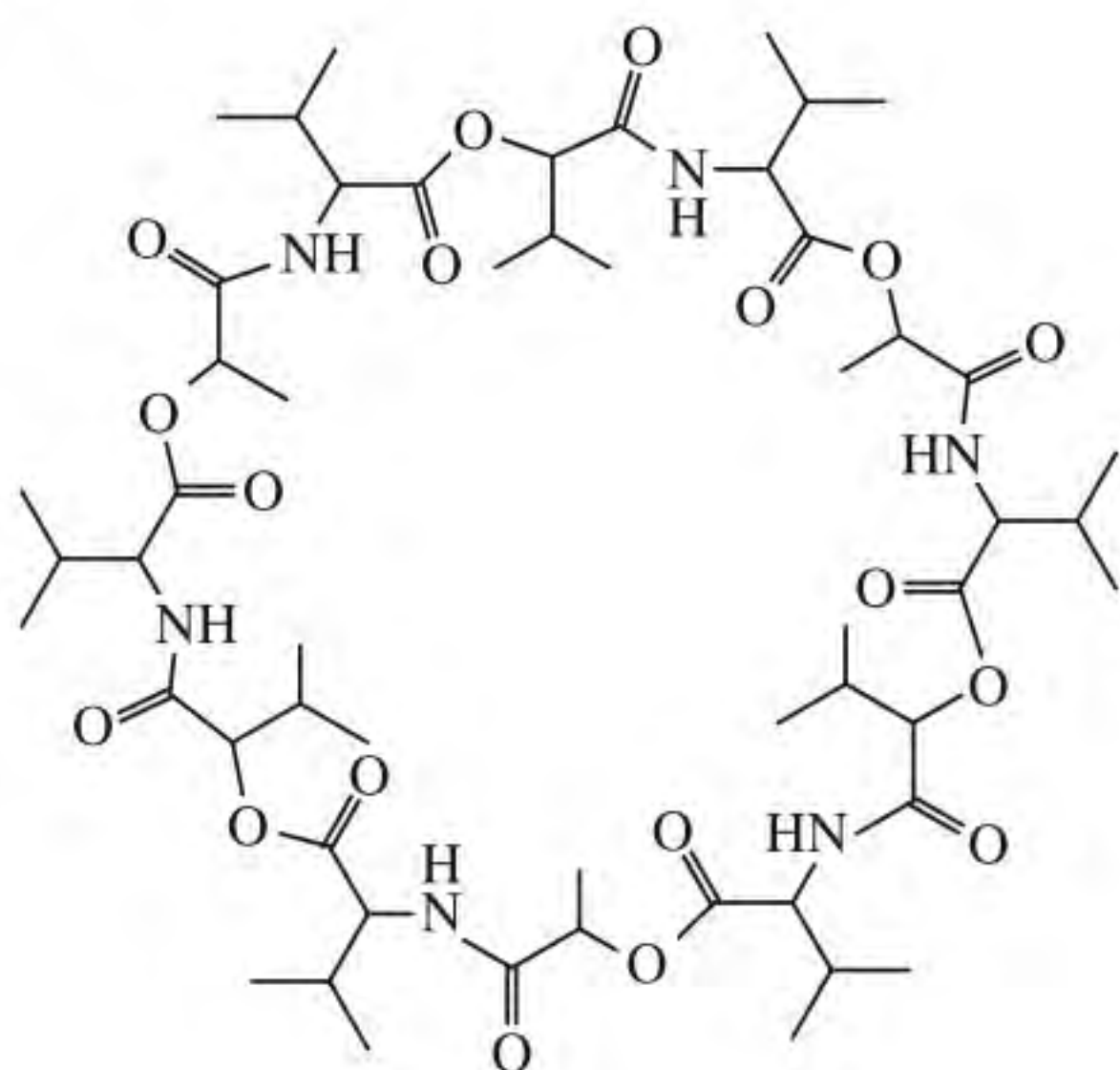
$$m = \frac{M}{d - \dfrac{M\mathcal{M}}{1000}}$$

onde $d$ é a densidade da solução (g/mL) e $\mathcal{M}$ é a massa molar do soluto (g/mol). (*Sugestão:* Primeiro expresse o solvente em quilogramas em termos da diferença entre a massa da solução e a massa do soluto.) (b) Demonstre que, nas soluções aquosas diluídas, *m* é aproximadamente igual a *M*.

**12.136** A 298 K, a pressão osmótica de uma solução de glicose é 10,50 atm. Calcule a diminuição do ponto de congelamento da solução. A densidade da solução é 1,16 g/mL.

**12.137** Um aluno executou o seguinte procedimento para medir a pressão de dióxido de carbono de uma garrafa de refrigerante. Primeiro, ele pesou a garrafa (853,5 g). Depois ele removeu cuidadosamente a tampa para liberar o $CO_2$. Em seguida, ele voltou a pesar a garrafa com a tampa (851,3 g). Finalmente, ele mediu o volume da bebida (452,4 mL). Dado que a constante de Henry para o $CO_2$ na água a 25°C é 3,4 · $10^{-2}$ mol/L · atm, calcule a pressão de $CO_2$ contida na garrafa original. Por que esta pressão é apenas uma estimativa do valor real?

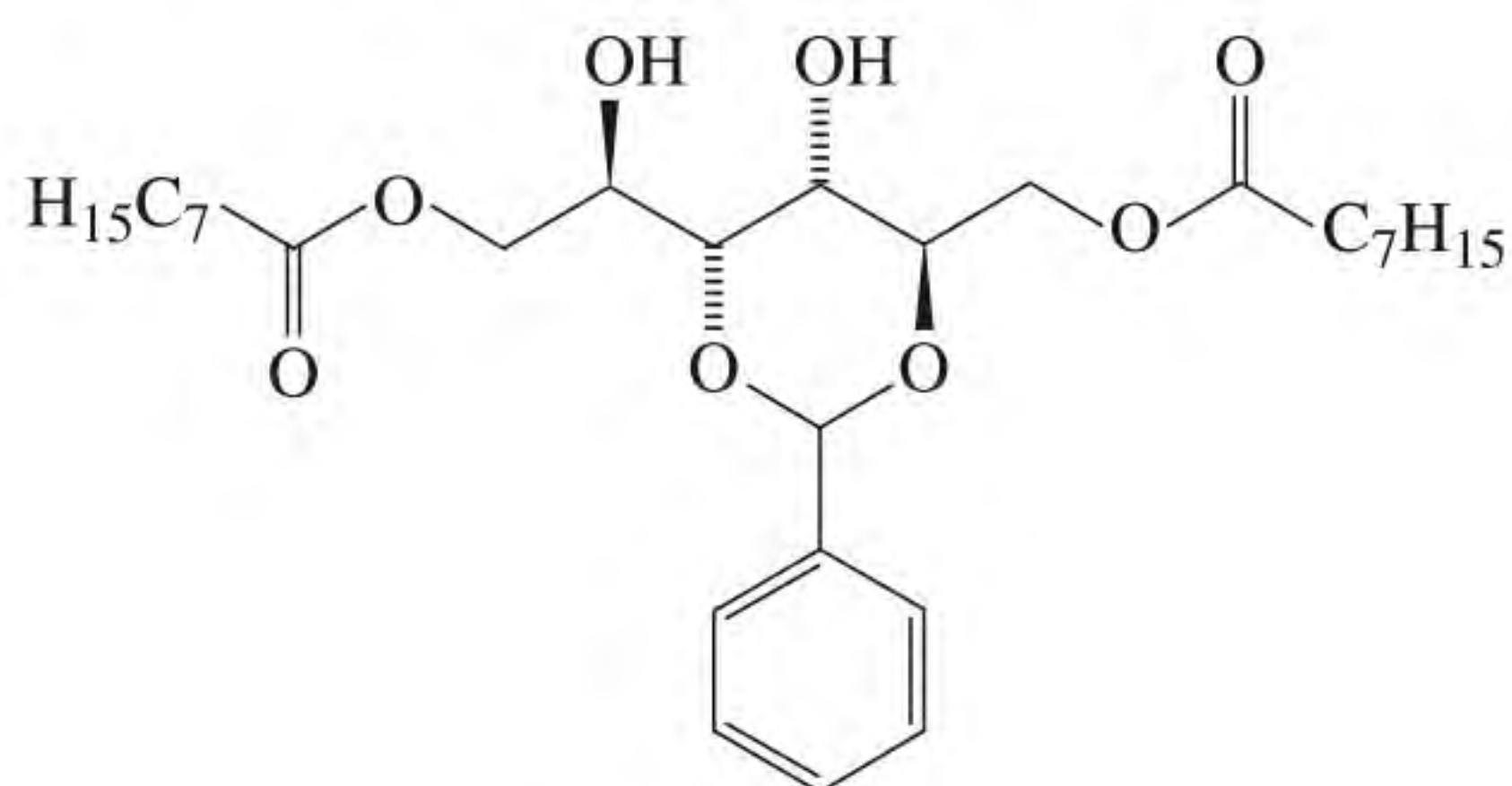
**12.138** A valinomicina é um antibiótico que funciona ligando íons $K^+$ e transportando-os através da membrana celular para as células a fim de compensar o balanço iônico. A molécula é representada pelo seguinte esqueleto

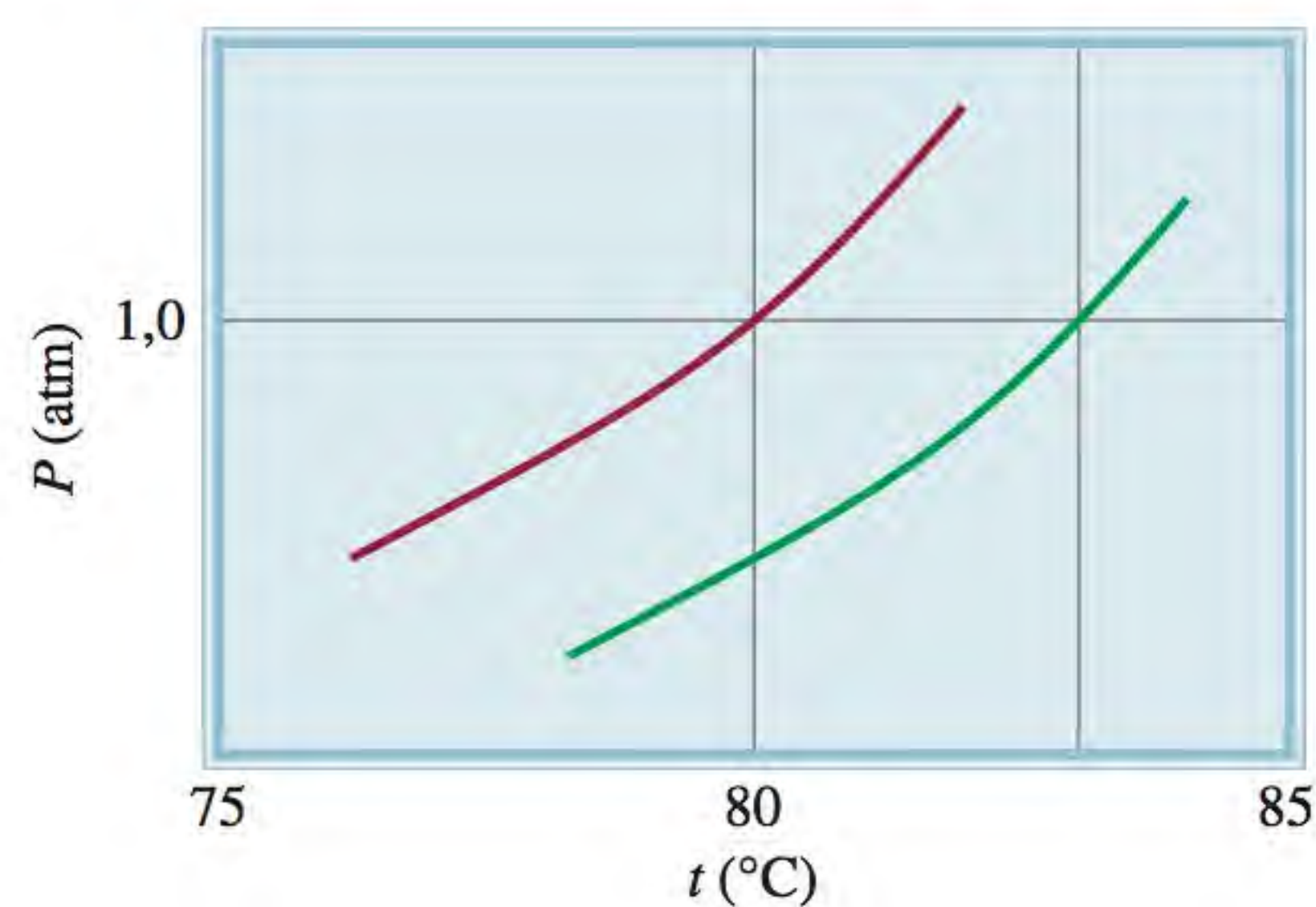
estrutural, no qual o extremo de cada segmento de reta corresponde a um átomo de carbono (a menos que um átomo de N ou O esteja na extremidade do segmento). Há átomos de H fixados a cada átomo de C suficientes para que cada átomo de C tenha um total de quatro ligações. Utilize a orientação "semelhante dissolve semelhante" para explicar a sua função. (*Sugestão:* Os grupos —$CH_3$ nas duas extremidades da forma em Y são apolares.)

**12.139** Muitas vezes a determinação da massa molar de um composto pela medição da pressão osmótica é feita a várias concentrações diferentes para obter um valor médio mais confiável. A partir dos seguintes dados da pressão osmótica do polimetilmetacrilato de metilo em tolueno a 25°C, determine graficamente a massa molar do polímero. [*Sugestão:* Rearrange a Equação (12.8) de modo que $\pi$ seja expresso em termos de $c$, que é o número de gramas do soluto por litro da solução.]

| $\pi$ (atm) | $8{,}40 \times 10^{-4}$ | $1{,}72 \times 10^{-3}$ | $2{,}52 \times 10^{-3}$ | $3{,}23 \times 10^{-3}$ | $7{,}75 \times 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $c$ (g/L) | 8,10 | 12,31 | 15,00 | 18,17 | 28,05 |

**12.140** Eis um truque para mostrar depois do jantar. Enquanto os convidados ainda estiverem sentados à mesa, o anfitrião dá a cada um um copo com água que tem um cubo de gelo flutuando e um pedaço de fio com cerca de 5 a 7,5 cm de comprimento. Depois ele pede que os convidados descubram uma maneira de retirar o cubo de gelo sem tocá-lo com as mãos ou com qualquer outro objeto, como uma colher ou um garfo. Explique como esta tarefa poderá ser realizada. (*Sugestão:* A mesa ainda não foi desfeita, por isso o saleiro e o pimenteiro ainda estão ali.)

## Interpretação, modelagem & estimativa

**12.141** A molécula apresentada a seguir é considerada promissora como agente de limpeza em vazamentos de petróleo na água. Em vez de dispersar o óleo na água como fariam as moléculas de sabão (ver Figuras 12.19 e 12.20), estas moléculas ligam-se com o óleo e formam um gel que é facilmente separado da superfície da água. Sugira uma explicação para a capacidade deste composto de remover óleo da água.

**12.142** A constante de Henry para o oxigênio na água a 25°C é $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/L · atm. Calcule a molaridade do oxigênio na água sob uma pressão de 1 atmosfera de ar. Comente as nossas expectativas de sobrevivência sem moléculas de hemoglobina. (Lembre-se, de problemas anteriores, que o volume total de sangue em um adulto humano é de cerca de 5 L.)

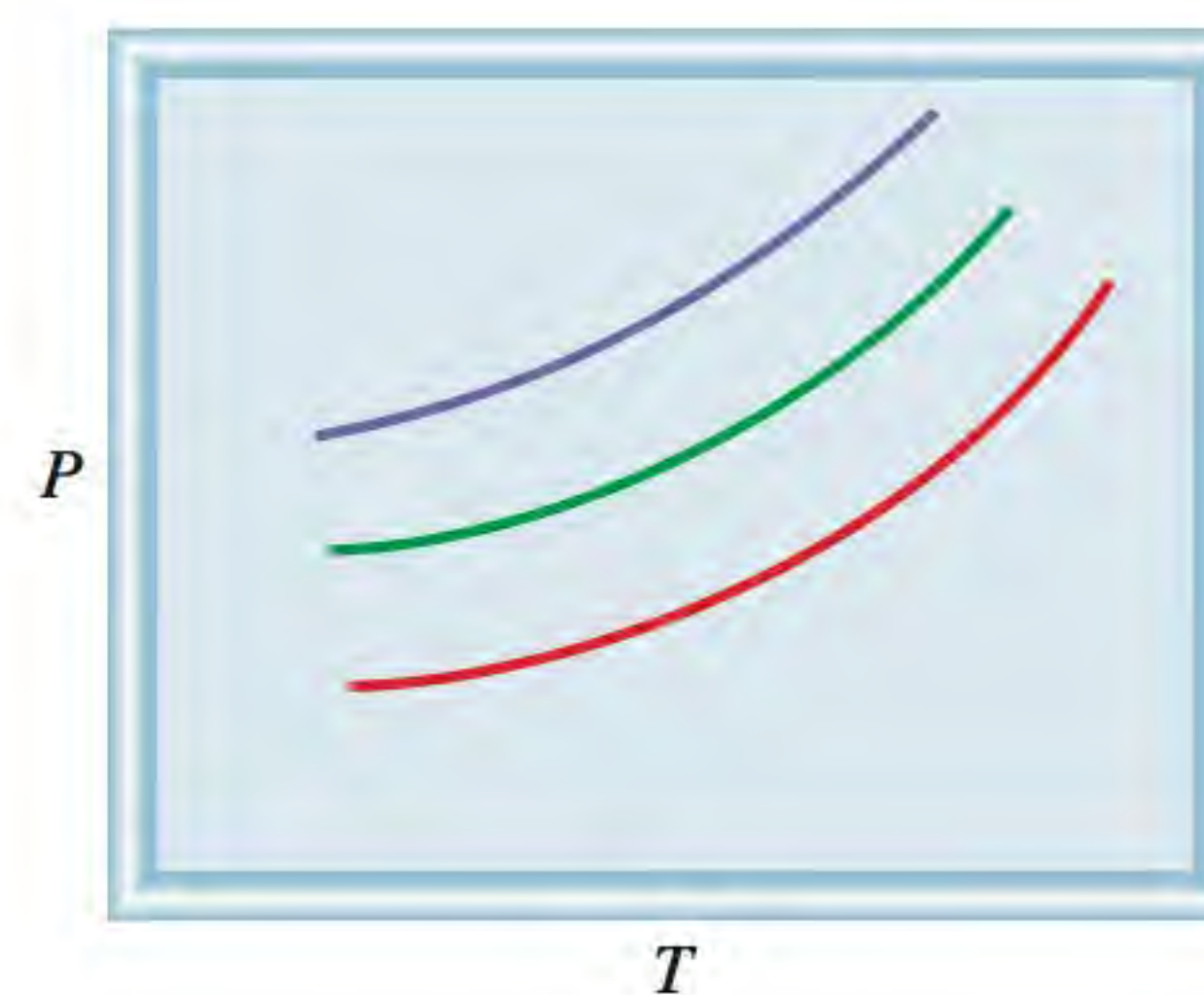
**12.143** O diagrama a seguir mostra curvas de pressão de vapor do benzeno puro e de uma solução de um soluto não volátil em benzeno. Estime a molalidade da solução de benzeno.

**12.144** Um equívoco comum é o de que a adição de sal à água usada para cozinhar espaguete diminuirá o tempo de cozimento, presumivelmente porque aumenta o ponto de ebulição da água. Calcule o ponto de ebuli-

ção de uma solução de água salgada geralmente usada para cozinhar espaguete. Este aumento de temperatura fará grande diferença no tempo de cozimento do espaguete?

**12.145** Estime o volume da gotícula de óleo que seria formada pelo composto estearato de sódio mostrado na Figura 12.19.

**12.146** O diagrama apresentado a seguir aqui mostra as curvas de pressão de vapor de dois líquidos A e B e de uma solução dos dois líquidos. Dado que A é mais volátil do que B, relacione as curvas com os líquidos puros e a solução.

*P*

*T*

## Respostas dos exercícios

**12.1** Dissulfeto de carbono. **12.2** 7,44%. **12.3** 0,638 *m*. **12.4** 8,92 *m*. **12.5** 13,8 *m*. **12.6** $2{,}9 \times 10^{-4}$ *M*. **12.7** 37,8 mmHg; 4,4 mmHg. **12.8** $T_e$: 101,3°C; $T_c$: −4,48°C. **12.9** 21,0 atm. **12.10** 0,066 *m* e $1{,}3 \times 10^2$ g/mol. **12.11** $2{,}60 \times 10^4$ g. **12.12** 1,21.

MISTÉRIO QUÍMICO

## A faca errada*

O Dr. Thomas Noguchi, um famoso investigador criminal de Los Angeles, estava realizando uma autópsia em um jovem de 20 e poucos anos que fora esfaqueado até a morte. Nesse momento, entrou na sala um detetive do Departamento de Homicídios da Polícia de Los Angeles, trazendo consigo um saco marrom que continha a arma fatal, e perguntou: "Você quer dar uma olhada neste objeto?".

"Não", respondeu o Dr. Noguchi. "Direi a você exatamente como ele é".

O Dr. Noguchi não estava se exibindo, apenas queria demonstrar uma técnica forense importante aos estagiários de Patologia que assistiam à autópsia. O método tradicional para medir uma faca consistia em encher a ferida com uma solução de sulfato de bário ($BaSO_4$) e em seguida fotografá-la com raios X. O Dr. Noguchi achou que havia encontrado um método melhor que este.

Ele acendeu um pequeno bico de Bunsen e com ele fundiu um "metal de Wood" sob o olhar atento do detetive e dos estagiários. (O "metal de Wood" é uma liga de bismuto, chumbo, estanho e cádmio que tem um baixo ponto de fusão, 71°C.) Em seguida, ele selecionou uma ferida no peito da vítima, acima da localização do fígado, e encheu-a com o metal. O metal desceu pela ferida até o fígado perfurado. Após o resfriamento do metal, ele removeu um molde exato da lâmina da arma assassina e somou o comprimento desta lâmina à distância entre o fígado e a zona ferida do peito. Então, ele disse para o detetive: "É uma faca com 14 cm de comprimento, 2,5 cm de largura e 2 mm de espessura."

O detetive sorriu e abriu o saco. "Lamento Dr. Noguchi." E retirou do saco uma faca muito menor, com apenas 8 cm de comprimento aproximadamente.

"Esta é a faca errada.", disse prontamente o Dr. Noguchi.

"Essa agora!" disse o detetive. "Encontramos a faca que o matou exatamente na cena do crime."

"Você não tem a arma do crime.", respondeu o Dr. Noguchi.

O detetive não acreditou nele. Contudo, dois dias mais tarde, a polícia encontrou uma faca manchada de sangue em uma lata de lixo a dois quarteirões da cena do crime. Esta arma tinha exatamente 14 cm de comprimento, 2,5 cm de largura e 2 mm de espessura. O sangue na lâmina desta arma condizia com o da vítima.

Verificou-se de fato que se tratava da arma do crime. A faca que a polícia encontrara na cena do crime havia sido usada pela vítima em defesa própria. O envolvimento de duas facas indicava um combate. Seria uma guerra entre gangues? A polícia investigou e descobriu que a vítima fazia parte de uma gangue que estava em guerra com outra gangue. Após interrogatório com os membros da gangue rival, o assassino foi finalmente identificado.

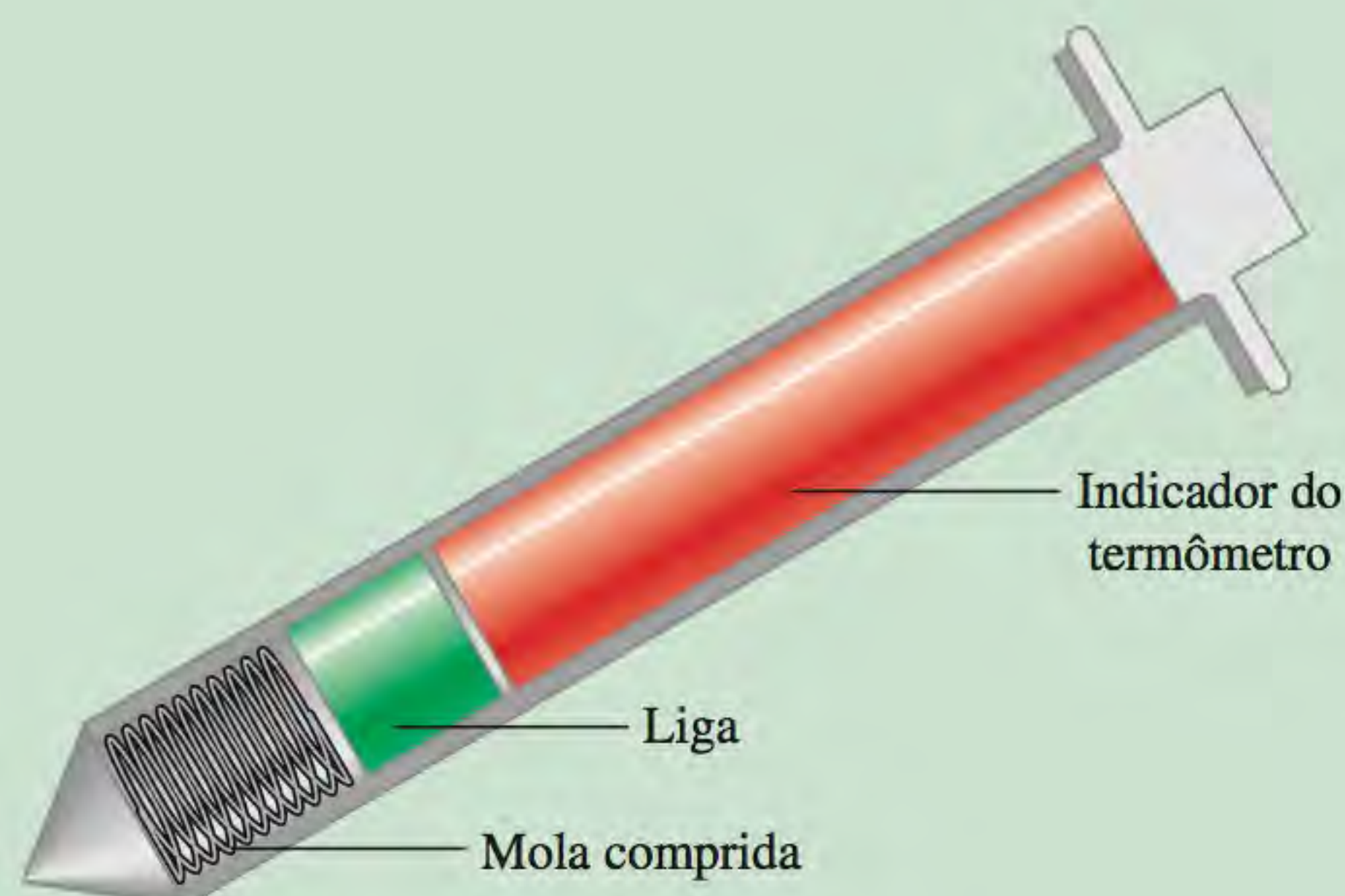
**Composição do "metal de Wood"***

| Componente | Ponto de fusão (°C) |
|---|---|
| Bismuto (50%) | 271 |
| Cádmio (12,5%) | 321 |
| Chumbo (25%) | 328 |
| Estanho (12,5%) | 232 |

* Mostram-se as porcentagens em massa dos componentes na liga e os pontos de fusão dos metais puros.

* Adaptado com autorização de Simon & Schuster de "Investigador Criminal" de Thomas T. Noguchi, M.D., Copyright 1984 de Thomas Noguchi e Joseph DiMona.

## Questões químicas

1. Qual é a função da solução de $BaSO_4$ no método tradicional de medição de uma facada no corpo de uma vítima de homicídio? Descreva uma aplicação medicinal do $BaSO_4$.
2. De acordo com a tabela, os pontos de fusão dos metais puros são mais elevados do que o do "metal de Wood". Qual é o fenômeno responsável por este baixo ponto de fusão?
3. O "metal de Wood" é utilizado em *sprinklers* (chuveiros automáticos contra incêndios) nos tetos de hotéis e armazéns. Explique como funciona este sistema.
4. O ponto de fusão de uma liga pode alterar-se com a sua composição. Para este fim, foram desenvolvidos alguns materiais orgânicos. Na figura a seguir há um diagrama simplificado de um termômetro utilizado para cozinhar perus. Descreva como funciona este termômetro.



Termômetro utilizado para assar perus.

# 13 Cinética química

A velocidade das reações químicas varia muito. A conversão da grafite em diamante na crosta da Terra pode demorar milhões de anos até ser concluída. Por outro lado, as reações explosivas, como as da dinamite e da TNT, demoram apenas uma fração de segundo.



## Neste capítulo

- Começamos estudando a velocidade de uma reação, expressa em termos da concentração de reagentes e de produtos, e o modo como a velocidade está relacionada com a estequiometria da reação. (13.1)
- Em seguida vamos ver como a lei de velocidade de uma reação é definida em termos da constante de velocidade e da ordem de reação. (13.2)
- Depois examinamos a relação entre a concentração de reagente e o tempo em três tipos de reações: ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. A meia-vida, que é o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua para metade do seu valor inicial, é útil para distinguir entre diferentes ordens de reação. (13.3)
- Veremos que, em geral, a velocidade de uma reação aumenta com a temperatura. A energia de ativação, que é a quantidade mínima de energia necessária para iniciar uma reação química, também influencia a velocidade. (13.4)
- Analisaremos o mecanismo de uma reação em termos das etapas elementares e veremos que é possível determinar a lei de velocidade pela etapa mais lenta, isto é, a etapa determinante da velocidade. Aprenderemos como os químicos verificam os mecanismos por meio de experiências. (13.5)
- Terminamos com o estudo do efeito catalisador sobre a velocidade de uma reação. Aprenderemos as características da catálise heterogênea, da catálise homogênea e da catálise enzimática. (13.6)

Nos capítulos anteriores, estudamos conceitos básicos de química e examinamos as propriedades de gases, líquidos, sólidos e soluções. Discutimos algumas propriedades das moléculas e analisamos diferentes tipos de reações. A partir deste capítulo, abordaremos as relações e leis que regem as reações químicas.

Como prever se uma reação química ocorrerá de fato? Uma vez iniciada, com que velocidade ela prosseguirá? Qual é o grau de conversão dos reagentes em produtos, uma vez terminada a reação? As leis da termodinâmica (discutidas no Capítulo 17) ajudam a responder a primeira questão. A cinética química, o tema deste capítulo, responde a pergunta acerca da velocidade de uma reação. A última questão é respondida pelo estudo do equilíbrio químico, feito nos Capítulos 14, 15 e 16.

## 13.1 Velocidade de uma reação

A ***cinética química*** *é a área da química que estuda as velocidades com que ocorrem as reações químicas*. A palavra "cinética" sugere movimento ou mudança; no Capítulo 5 a energia cinética foi definida como a energia disponível associada ao movimento de um objeto. A palavra cinética refere-se aqui à ***velocidade de uma reação***, isto é, *à variação da concentração de um reagente ou de um produto com o tempo* (*M*/*s*).

Existem muitos motivos para estudar a velocidade de uma reação. Em primeiro lugar, existe uma curiosidade intrínseca sobre a razão pela qual as reações têm velocidades tão diversas. Alguns processos, como as etapas iniciais da visão, da fotossíntese e das reações nucleares em cadeia, têm lugar em uma escala de tempo da ordem de $10^{-12}$ a $10^{-6}$ s. Outras, como a cura do cimento e a conversão da grafite em diamante, levam anos ou milhões de anos para se completarem. Do ponto de vista prático, o conhecimento das velocidades de reação é útil na concepção de medicamentos, no controle da poluição e no processamento de alimentos. Na maioria dos casos, a indústria química está mais interessada no aumento da velocidade da reação do que na maximização do seu rendimento.

Sabemos que qualquer reação pode ser representada por uma equação geral do tipo

$$\text{reagentes} \longrightarrow \text{produtos}$$

Esta equação diz que, no decorrer de uma reação, os reagentes são consumidos ao mesmo tempo que os produtos são formados. Assim, podemos seguir o progresso da reação medindo a diminuição da concentração dos reagentes ou o aumento da concentração dos produtos.

A Figura 13.1 mostra o progresso de uma reação simples, na qual as moléculas do reagente A são convertidas em moléculas do produto B:

$$A \longrightarrow B$$

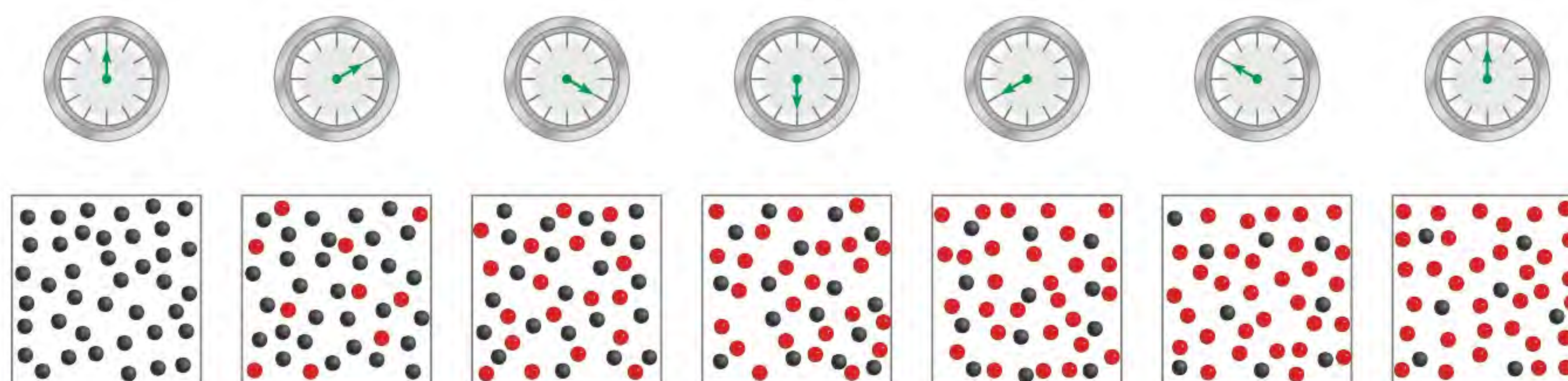
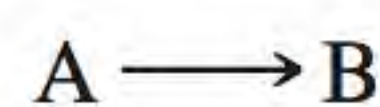



**Figura 13.1** Grau de avanço da reação $A \longrightarrow B$ medido em intervalos de 10 segundos, ao longo de 60 segundos. No início, há apenas moléculas A (esferas mais escuras). À medida que o tempo passa, ocorre a formação de moléculas B (esferas mais claras).

A Figura 13.2 mostra a diminuição do número de moléculas A e o aumento do número de moléculas B à medida que o tempo passa. Em geral, é mais conveniente exprimir a velocidade de uma reação em termos da variação da concentração com o tempo. Assim, para a reação A $\longrightarrow$ B, representamos a velocidade como

$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad \text{velocidade} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

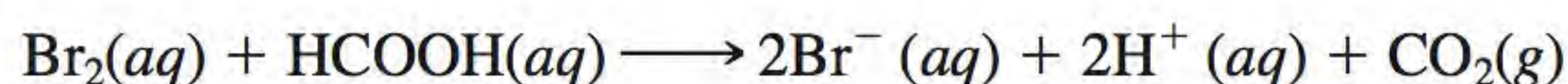
Lembre-se de que Δ indica a diferença entre os estados final e inicial.

onde Δ[A] e Δ[B] são as variações de concentração (molaridade) durante o intervalo de tempo $\Delta t$. Uma vez que a concentração de A diminui com o tempo, Δ[A] é uma quantidade negativa. Mas como a velocidade de uma reação é uma quantidade positiva, torna-se necessário introduzir na equação da velocidade um sinal negativo. Por outro lado, a velocidade de formação do produto não necessita do sinal menos, uma vez que Δ[B] é uma quantidade positiva (a concentração de B *aumenta* com o tempo). Estas velocidades são *valores médios* porque são médias sobre um certo intervalo de tempo $\Delta t$.

O próximo passo é ver como se obtém experimentalmente a velocidade de uma reação. Sabemos, por definição, que para determinar a velocidade de uma reação temos de medir a concentração do reagente (ou produto) em função do tempo. Para as reações em solução, a concentração das espécies muitas vezes pode ser medida por métodos espectroscópicos. Quando estão envolvidos íons, a variação da concentração também pode ser detectada por medidas de condutividade elétrica. Para as reações envolvendo gases, o modo mais conveniente de segui-las é por medidas de pressão. Vamos considerar em seguida duas reações específicas, para as quais são usados métodos diferentes para medir a velocidade de reação.

## Reação do bromo molecular e do ácido fórmico

Em soluções aquosas, o bromo molecular reage com o ácido fórmico (HCOOH) de acordo com a equação:

$$Br_2(aq) + HCOOH(aq) \longrightarrow 2Br^-(aq) + 2H^+(aq) + CO_2(g)$$

O bromo molecular tem a cor castanho-avermelhada. Todas as outras espécies na reação são incolores. À medida que a reação avança, a concentração do $Br_2$ diminui regularmente e a cor vai desaparecendo. Esta perda de cor e a consequente variação de concentração podem ser facilmente medidas com um espectrofotômetro, que registra a quantidade de luz visível absorvida pelo bromo (Figura 13.4).

A medição da variação (diminuição) da concentração do bromo nos instantes inicial e final permite determinar a velocidade média da reação durante esse intervalo:

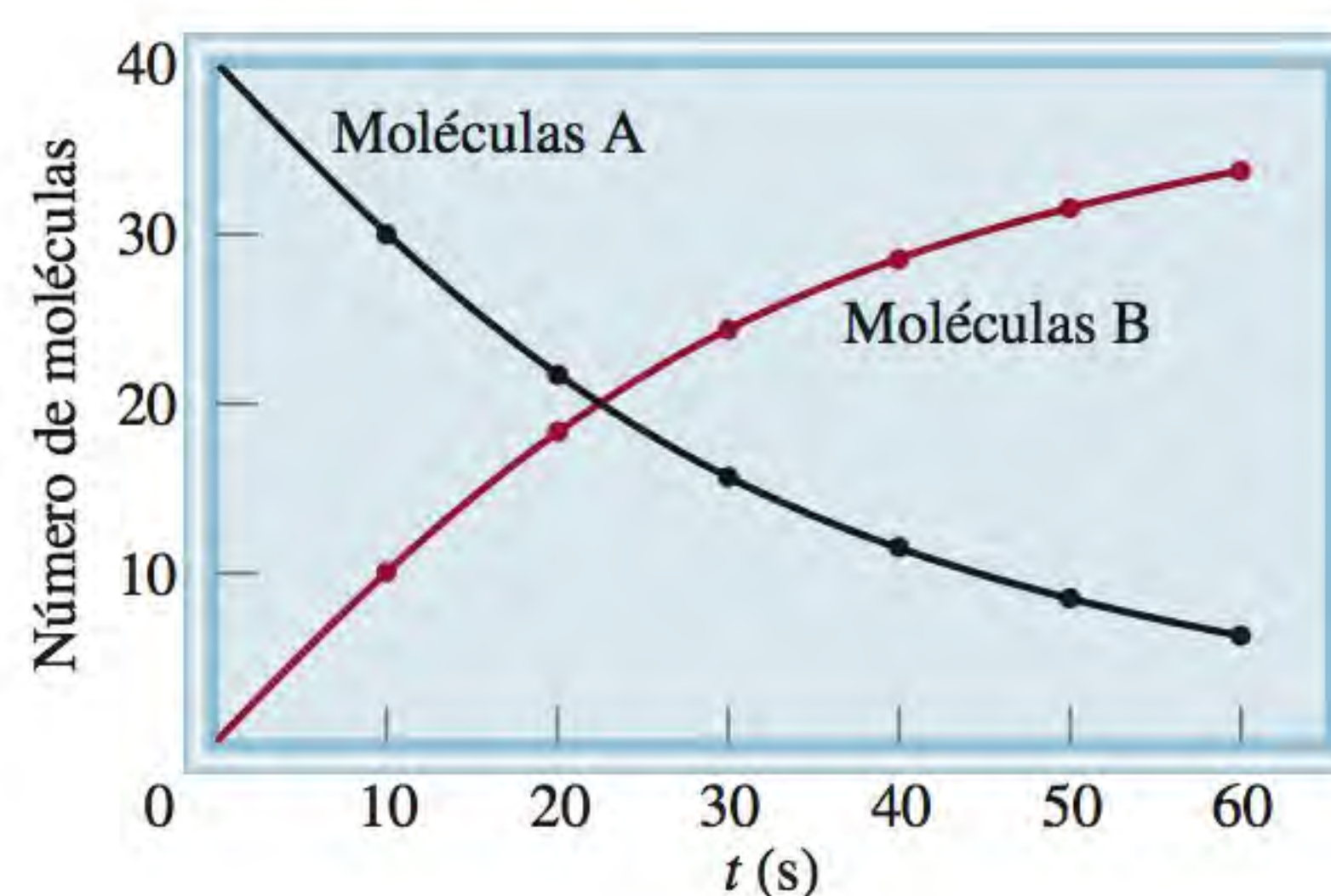
$$\begin{aligned}\text{velocidade média} &= -\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t}\\ &= -\frac{[Br_2]_{\text{final}} - [Br_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}\end{aligned}$$



**Figura 13.2** Velocidade da reação A $\longrightarrow$ B dada pela diminuição do número de moléculas A e pelo aumento do número de moléculas B ao longo do tempo.

Figura 13.3 A diminuição na concentração de bromo à medida que o tempo passa apresenta-se como uma perda de coloração (da esquerda para a direita).

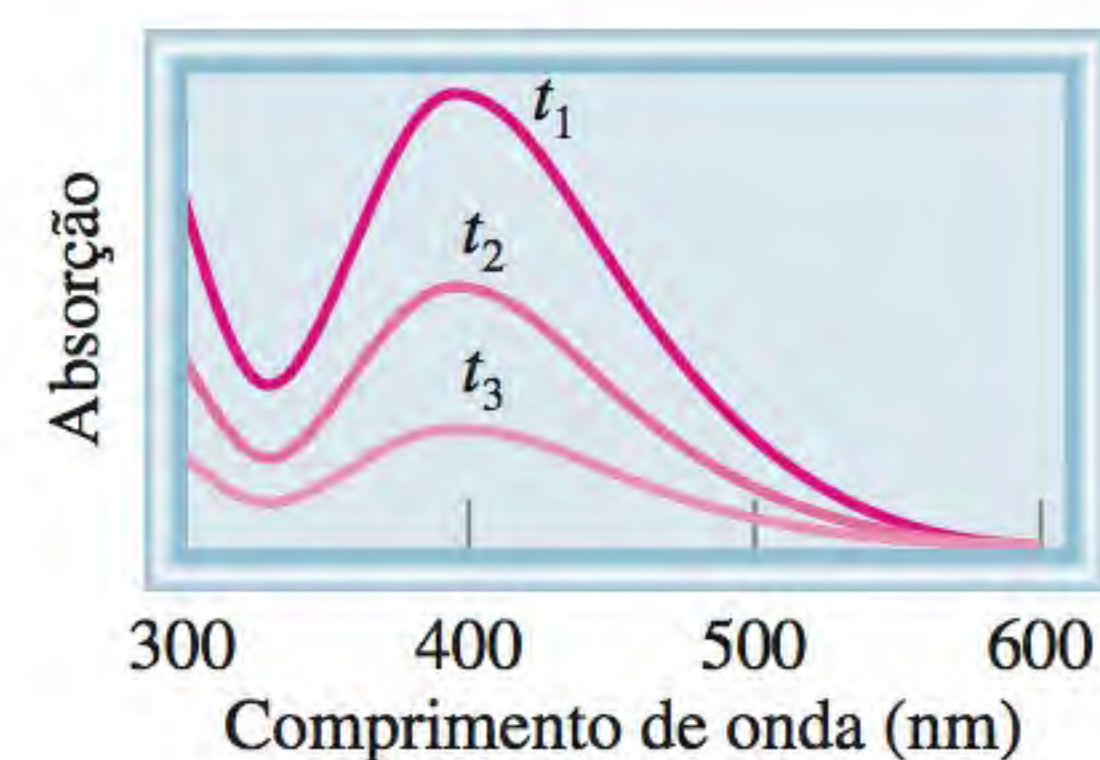



Figura 13.4 Absorção do bromo em função do comprimento de onda. O máximo de absorção da luz visível ocorre a 393 nm. À medida que a reação avança ($t_1$ para $t_3$), a absorção, que é proporcional à $[Br_2]$, decresce com o tempo, indicando a diminuição da quantidade do bromo.

Usando os dados da Tabela 13.1, calculamos a velocidade média durante o intervalo de tempo correspondente aos primeiros 50 s do seguinte modo:

$$\text{velocidade média} = -\frac{(0{,}0101 - 0{,}0120)\ M}{50{,}0\ \text{s}} = 3{,}80 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

Se tivéssemos escolhido os primeiros 100 s como intervalo de tempo, a velocidade média seria então dada por:

$$\text{velocidade média} = -\frac{(0{,}00846 - 0{,}0120)\ M}{100{,}0\ \text{s}} = 3{,}54 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

Estes cálculos mostram que a velocidade média de uma reação depende do intervalo de tempo escolhido.

Ao calcular a velocidade média de uma reação em intervalos de tempo cada vez menores, obtemos a velocidade para um determinado instante no tempo, o que resulta na velocidade *instantânea* da reação naquele tempo. A Figura 13.5 mostra a representação gráfica de $[Br_2]$ em função do tempo, com base nos dados apresentados na Tabela 13.1. A velocidade instantânea a 100 s após o início da reação é dada graficamente pela inclinação da reta tangente à curva no ponto correspondente a esse instante. A velocidade instantânea em qualquer outro instante pode ser determinada de modo análogo. Note que,

**Tabela 13.1** Velocidades da reação entre o bromo molecular e o ácido fórmico a 25°C

| Tempo (s) | $[Br_2]$ ($M$) | Velocidade ($M$/s) | $k = \frac{\text{velocidade}}{[Br_2]}$ ($s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0,0120 | $4{,}20 \times 10^{-5}$ | $3{,}50 \times 10^{-3}$ |
| 50,0 | 0,0101 | $3{,}52 \times 10^{-5}$ | $3{,}49 \times 10^{-3}$ |
| 100,0 | 0,00846 | $2{,}96 \times 10^{-5}$ | $3{,}50 \times 10^{-3}$ |
| 150,0 | 0,00710 | $2{,}49 \times 10^{-5}$ | $3{,}51 \times 10^{-3}$ |
| 200,0 | 0,00596 | $2{,}09 \times 10^{-5}$ | $3{,}51 \times 10^{-3}$ |
| 250,0 | 0,00500 | $1{,}75 \times 10^{-5}$ | $3{,}50 \times 10^{-3}$ |
| 300,0 | 0,00420 | $1{,}48 \times 10^{-5}$ | $3{,}52 \times 10^{-3}$ |
| 350,0 | 0,00353 | $1{,}23 \times 10^{-5}$ | $3{,}48 \times 10^{-3}$ |
| 400,0 | 0,00296 | $1{,}04 \times 10^{-5}$ | $3{,}51 \times 10^{-3}$ |

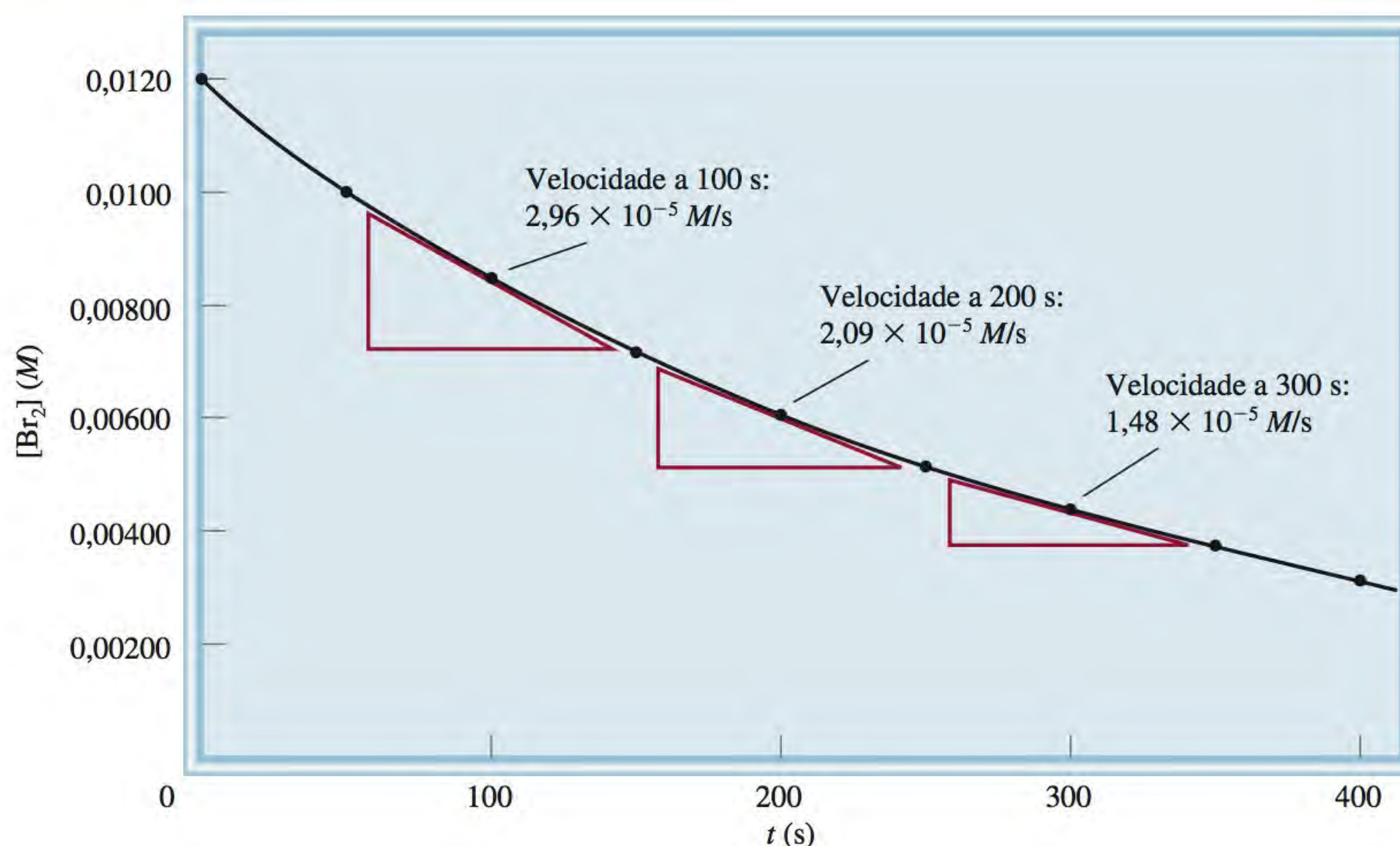



**Figura 13.5** As inclinações das tangentes para $t$ = 100 s, 200 s e 300 s fornecem as velocidades instantâneas da reação entre o bromo molecular e o ácido fórmico.

se calcularmos desta maneira a velocidade instantânea, obteremos sempre o mesmo valor para as mesmas concentrações de reagentes, desde que a temperatura se mantenha constante. Assim, não é necessário se preocupar com o intervalo de tempo usado. A partir de agora, nos referimos à velocidade instantânea em um determinado instante simplesmente como "a velocidade" naquele instante.

A distinção entre velocidade média e velocidade instantânea é clarificada pela seguinte analogia. A distância entre São Francisco e Los Angeles é de 824 km, seguindo um determinado caminho. Se a viagem para ir de uma cidade à outra demorar 11,4 horas, a velocidade média é de 824 km/11,4 horas, ou seja, 18,4 km/h. Mas se 3 horas e 26 minutos após a partida o carro se deslocar a 89 km/h, então a velocidade instantânea do carro é de 89 km/h naquele instante. Em outras palavras, a velocidade instantânea é a velocidade que estaria indicada no velocímetro. Note que a velocidade do carro neste exemplo pode aumentar ou diminuir durante a viagem, mas a velocidade instantânea de uma reação sempre diminui com o tempo.

A velocidade da reação bromo-ácido fórmico também depende da concentração do ácido fórmico. Contudo, podemos garantir que a concentração de ácido fórmico permaneça praticamente constante no decorrer da reação se for adicionado à mistura reacional um grande excesso de ácido fórmico. Nestas condições, a variação da quantidade de ácido fórmico presente na solução não afeta a velocidade medida.

Considere agora o efeito da concentração de bromo na velocidade da reação. Observe os dados da Tabela 13.1. Compare a concentração do $Br_2$ e a velocidade da reação a $t$ = 50 s e $t$ = 250 s. A $t$ = 50 s, a concentração de bromo é 0,0101 $M$ e a velocidade da reação é $3{,}52 \times 10^{-5}$ $M$/s. A $t$ = 250 s, a concentração de bromo é 0,00500 $M$ e a velocidade da reação é $1{,}75 \times 10^{-5}$ $M$/s. A concentração a $t$ = 50 s é o dobro da concentração a $t$ = 250 s (0,0101 $M$ contra 0,00500 $M$), e a velocidade da reação a $t$ = 50 s é o dobro da velocidade a $t$ = 250 s ($3{,}52 \times 10^{-5}$ $M$/s contra $1{,}75 \times 10^{-5}$ $M$/s). Verifica-se que, quando a con-

5,00 × 10⁻⁵
4,00 × 10⁻⁵
3,00 × 10⁻⁵
2,00 × 10⁻⁵
1,00 × 10⁻⁵
Velocidade (M/s)
0 0,00200 0,00600 0,0100 0,0140
$[Br_2]$ (M)

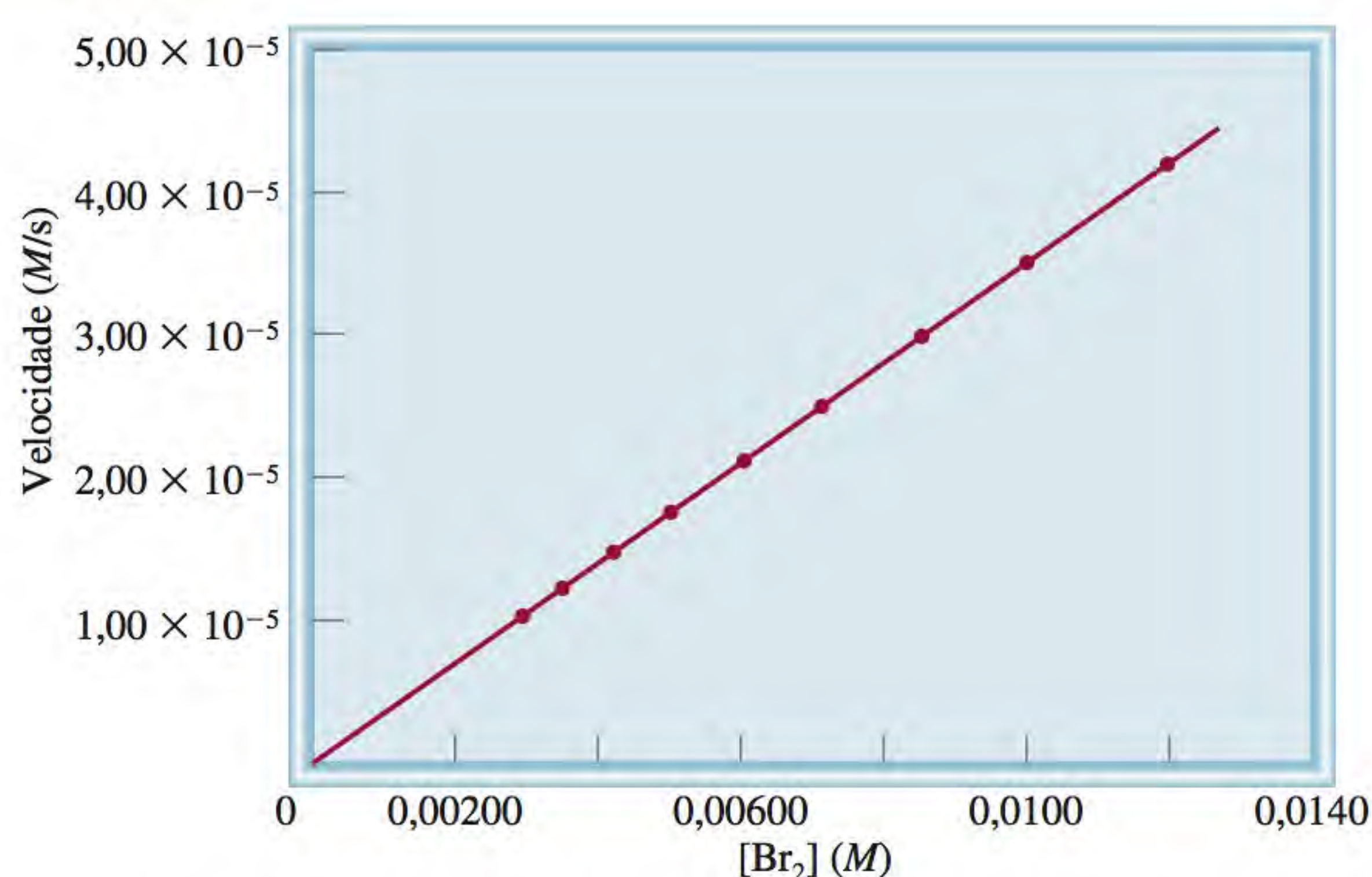



**Figura 13.6** Gráfico da velocidade em função da concentração de bromo molecular para a reação entre este último e o ácido fórmico. A linha reta mostra que a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração de bromo molecular.

centração do bromo duplica, a velocidade da reação também duplica. Portanto, a velocidade é diretamente proporcional à concentração de $Br_2$, isto é

$$\text{velocidade} \propto [Br_2] = k[Br_2]$$

onde $k$ é designado por ***constante de velocidade***, *a constante de proporcionalidade entre a velocidade de reação e a concentração do reagente*. Esta proporcionalidade direta entre a concentração de $Br_2$ e a velocidade também é confirmada pela representação gráfica dos dados. A Figura 13.6 mostra a representação gráfica da velocidade da reação em função da concentração de $Br_2$. O fato de esta ser uma linha reta indica que a velocidade é diretamente proporcional à concentração; quanto maior for a concentração, maior será a velocidade. Rearranjando a equação anterior, obtém-se

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[Br_2]}$$

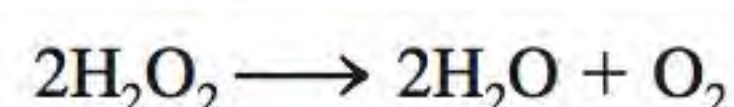
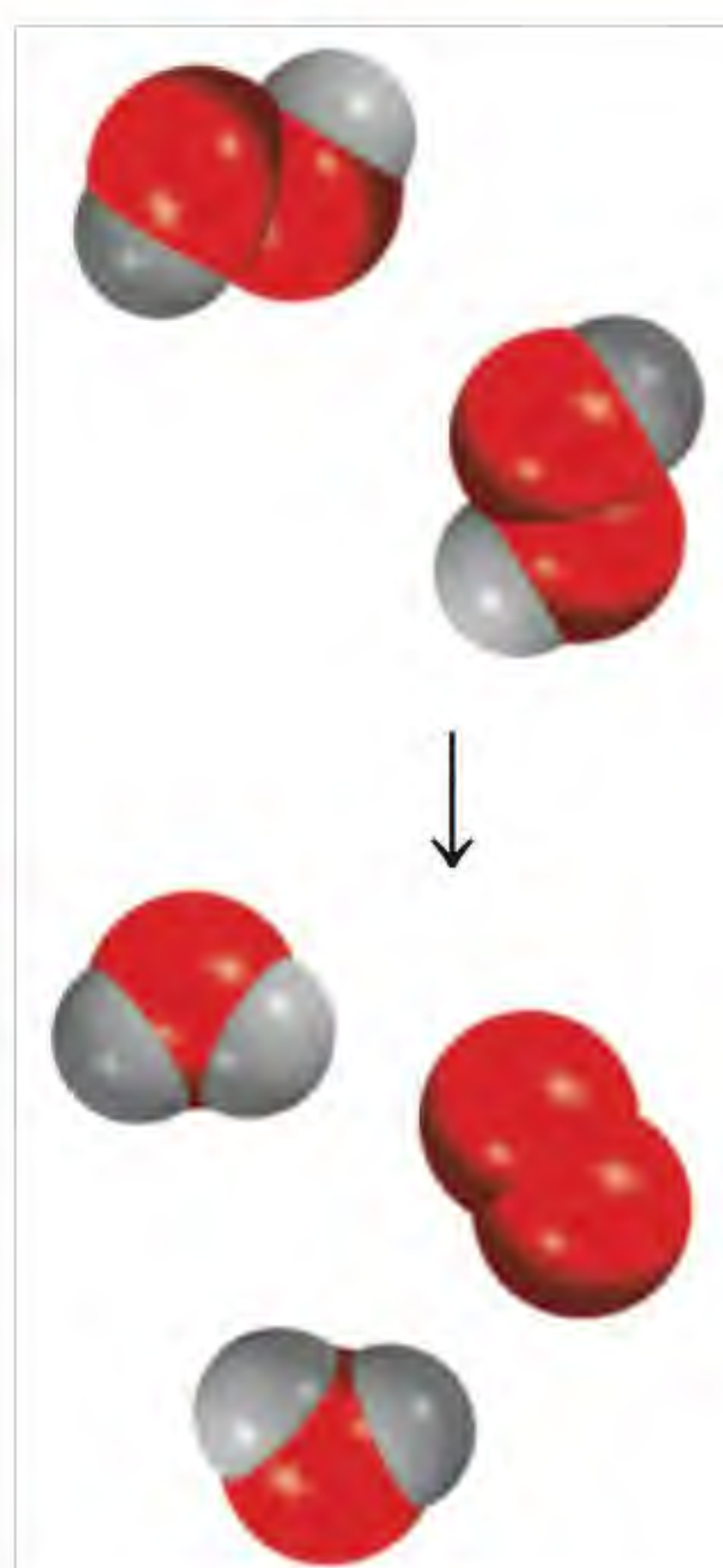
Uma vez que a velocidade de reação e $[Br_2]$ têm as unidades de $M$/s e $M$, respectivamente, $k$ vem expresso neste caso em 1/s ou $s^{-1}$. É importante compreender que o valor de $k$ *não* é afetado pela concentração de $Br_2$. Sem dúvida, a velocidade é maior para concentrações elevadas e menor para concentrações mais baixas de $Br_2$, mas a *razão* velocidade/$[Br_2]$ permanece constante desde que a temperatura não varie.

Como veremos, para uma dada reação, $k$ é afetado apenas por uma alteração da temperatura.

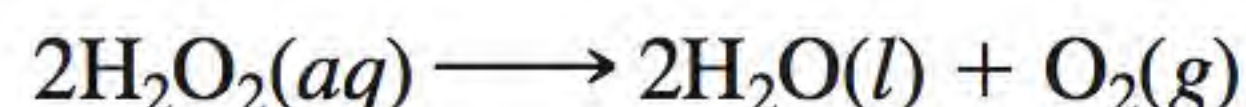
Podemos calcular a constante de velocidade para a reação a partir da Tabela 13.1. Utilizando os valores para $t = 50$ s, temos

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[Br_2]} = \frac{3{,}52 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{0{,}0101\ M} = 3{,}49 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Podemos calcular $k$ usando os dados listados na tabela para qualquer valor de $t$. As pequenas variações de $k$ observadas na Tabela 13.1 se devem a erros experimentais nas medidas da velocidade.

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

## Decomposição do peróxido de hidrogênio

Se um dos produtos ou reagentes é gasoso, encontramos a velocidade da reação utilizando um manômetro. Consideremos a decomposição do peróxido de hidrogênio a 20°C:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Neste caso, a velocidade de decomposição pode ser determinada seguindo a velocidade de liberação do oxigênio com um manômetro (Figura 13.6). A pressão do oxigênio pode ser facilmente convertida em concentração usando-se a equação dos gases ideais:

$$PV = nRT$$

ou

$$P = \frac{n}{V}RT = [O_2]RT$$

onde $n/V$ é a molaridade do oxigênio gasoso. Rearranjando a equação, obtemos

$$[O_2] = \frac{1}{RT}P$$

A velocidade de reação, medida pela velocidade de produção do oxigênio, pode ser escrita do seguinte modo

$$\text{velocidade} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT}\frac{\Delta P}{\Delta t}$$

A Figura 13.8 mostra o aumento da pressão com o tempo e o modo de determinar a velocidade instantânea para $t = 400$ min. Para representar a ve-

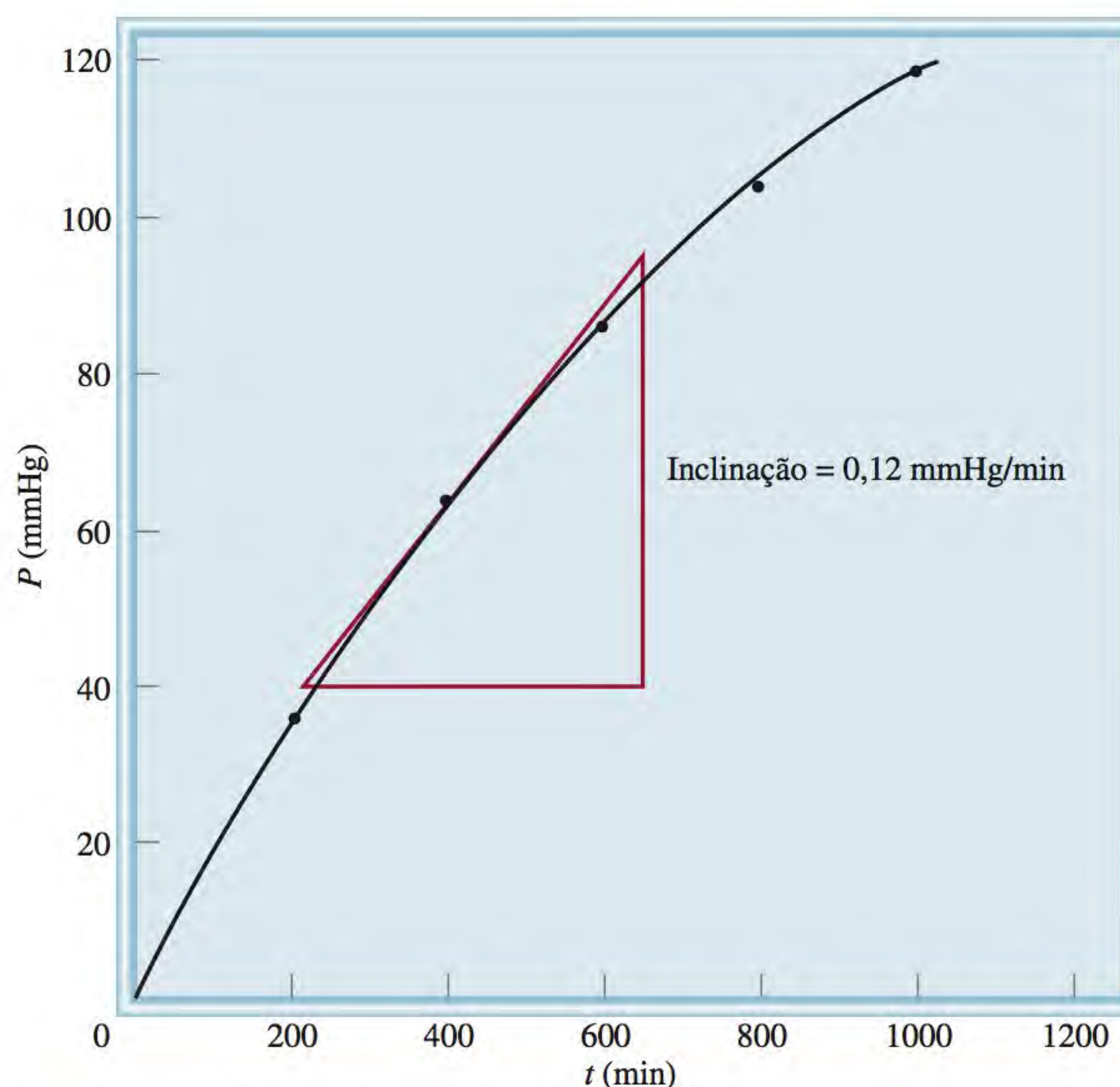
**Figura 13.7** A velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser medida com um manômetro, que mostra o aumento de pressão do oxigênio gasoso com o tempo. As setas indicam o nível de mercúrio no tubo em U.



**Figura 13.8** A velocidade instantânea para a decomposição do perióxido de hidrogênio para $t = 400$ min é dada pela inclinação da tangente multiplicada por $1/RT$.

locidade nas unidades usuais, $M$/s, temos de converter mmHg/min em atm/s e multiplicar a inclinação da tangente ($\Delta P/\Delta t$) por $1/RT$, conforme mostrado na equação anterior.

**Depois da conversão, a velocidade é $1{,}1 \times 10^{-7}$ $M$/s.**

## Velocidades de reação e estequiometria

Vimos anteriormente que, para reações de estequiometria simples $A \longrightarrow B$, podemos escrever a velocidade quer em função da diminuição da concentração do reagente com o tempo, $-\Delta[A]/\Delta t$, quer do aumento da concentração do produto com o tempo, $\Delta[B]/\Delta t$. Para as reações mais complexas, devemos ter cuidado ao escrever as expressões para a velocidade da reação. Considere por exemplo a reação

$$2A \longrightarrow B$$

A cada mol de B formado são consumidos dois mols de A – isto é, a velocidade de formação de B é metade da velocidade com que A é consumido. Portanto, a velocidade pode ser expressa como

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad \text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Em geral, para a reação

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

a velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Os Exemplos 13.1 e 13.2 ilustram como expressar a velocidade de uma reação e calcular a velocidade de formação dos produtos e de consumo dos reagentes.

## Exemplo 13.1

Escreva as expressões de velocidade em função da velocidade de consumo dos reagentes e da velocidade de formação dos produtos para as seguintes reações:
(a) $I^-(aq) + OCl^-(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + OI^-(aq)$
(b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

***Estratégia*** Para expressar a velocidade da reação em termos da alteração na concentração de um reagente ou de um produto com o tempo, devemos utilizar o sinal apropriado (menos ou mais) e o inverso do coeficiente estequiométrico.

***Resolução*** (a) Como todos os coeficientes estequiométricos são unitários,

$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^-]}{\Delta t}$$

(b) Os coeficientes estequiométricos são 4, 5, 4 e 6, portanto

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

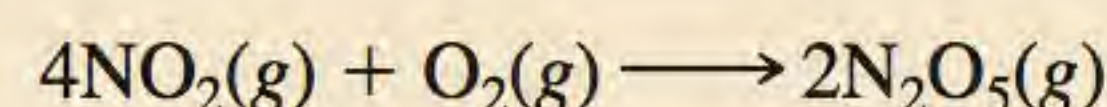
**Problemas semelhantes 13.5, 13.6.**

***Exercício*** Escreva as expressões para a velocidade da seguinte reação:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

## Exemplo 13.2

Considere a reação

$$4NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2N_2O_5(g)$$

Suponha que, em um dado momento durante a reação, o oxigênio molecular reage à velocidade de 0,024 *M*/s. (a) Qual é a velocidade de formação do $N_2O_5$? (b) Qual é a velocidade de reação do $NO_2$?

***Estratégia*** Para calcular as velocidades de formação do $N_2O_5$ e de consumo de $NO_2$, temos de exprimir a velocidade de reação em função dos coeficientes estequiométricos como no Exemplo 13.1:

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

Neste caso é dado

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -0{,}024\ M/\text{s}$$

Em que o sinal de menos indica que a concentração do $O_2$ diminui com o tempo.

***Resolução*** (a) A partir da expressão anterior para a velocidade, escrevemos

$$-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

logo,

$$\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -2(-0{,}024\ M/\text{s}) = 0{,}048\ M/\text{s}$$

(b) Neste caso temos

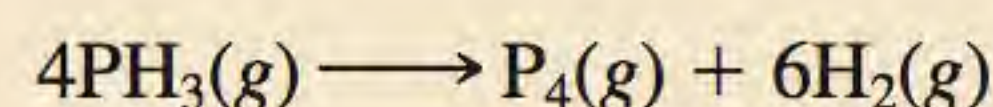
$$-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

logo,

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 4(-0{,}024\ M/\text{s}) = -0{,}096\ M/\text{s}$$

Problemas semelhantes 13.7, 13.8.

***Exercício*** Considere a reação

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Suponha que, em um determinado instante durante a reação, a velocidade de formação do hidrogênio molecular é de 0,078 *M*/s. (a) Qual é a velocidade de formação do $P_4$? Qual é a velocidade de reação do $PH_3$?

### Revisão de conceitos

Escreva uma equação balanceada para uma reação em fase gasosa cuja velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOCl]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

## 13.2 Lei de velocidade

Aprendemos que a velocidade de uma reação é proporcional à concentração dos reagentes e que a constante de proporcionalidade $k$ é designada por constante de velocidade. A ***lei de velocidade*** *exprime a relação da velocidade de reação com a constante de velocidade e com as concentrações dos reagentes.*

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

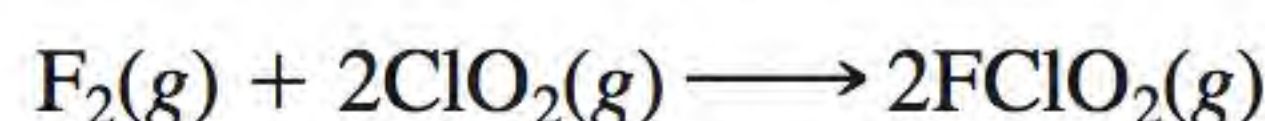
a lei de velocidade assume a forma

$$\text{velocidade} = k[A]^x[B]^y \quad (13.1)$$

onde $x$ e $y$ são números que têm de ser determinados experimentalmente. Note que, em geral, $x$ e $y$ *não* são iguais aos coeficientes estequiométricos $a$ e $b$. Podemos usar a Equação (13.1) para calcular a velocidade da reação quando conhecemos os valores de $x$, $y$ e $k$, bem como as concentrações de A e B.

Os expoentes $x$ e $y$ especificam as relações entre as concentrações dos reagentes A e B e a velocidade de reação. Somados, eles fornecem a ***ordem de reação*** global, definida como *a soma dos valores das potências a que as concentrações dos reagentes se encontram elevadas na equação de velocidade*. Para a Equação (13.1), a ordem global da reação é dada por $x + y$. Alternativamente, podemos dizer que a reação é de ordem $x$ em relação a A, de ordem $y$ em relação a B e de ordem $(x + y)$ global.

Vamos considerar a reação entre o flúor e o dióxido de cloro para exemplificar como determinar a lei de velocidade da reação:

$$F_2(g) + 2ClO_2(g) \longrightarrow 2FClO_2(g)$$

Uma forma de estudar o efeito da concentração do reagente sobre a velocidade de uma reação é determinar como a *velocidade inicial* depende das concentrações iniciais. Em geral, é preferível medir as velocidades iniciais pois, à medida que a reação prossegue, as concentrações dos reagentes diminuem e talvez fique difícil medir a sua variação temporal com precisão. Além disso, pode ocorrer uma reação inversa do tipo

$$\text{produtos} \longrightarrow \text{reagentes}$$

que introduziria um erro na determinação da velocidade. Estes inconvenientes estão praticamente ausentes durante os instantes iniciais da reação.

Na Tabela 13.2 são apresentadas três medidas da velocidade da reação de formação do $FClO_2$. As linhas 1 e 3 mostram que se duplicarmos $[F_2]$ mantendo constante $[ClO_2]$, a velocidade da reação duplica. Então concluímos que a velocidade é diretamente proporcional a $[F_2]$. Do mesmo modo, os dados das linhas 1 e 2 mostram que a uma quadruplicação de $[ClO_2]$, mantendo $[F_2]$ constante, corresponde uma quadruplicação da velocidade, portanto, a velocidade também é diretamente proporcional a $[ClO_2]$. Estas observações estão resumidas na seguinte lei de velocidade:

$$\text{velocidade} = k[F_2][ClO_2]$$

$F_2 + 2ClO_2 \longrightarrow 2FClO_2$

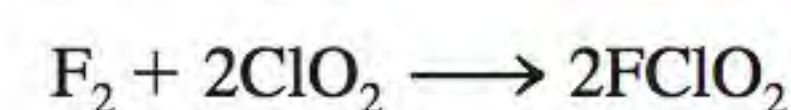
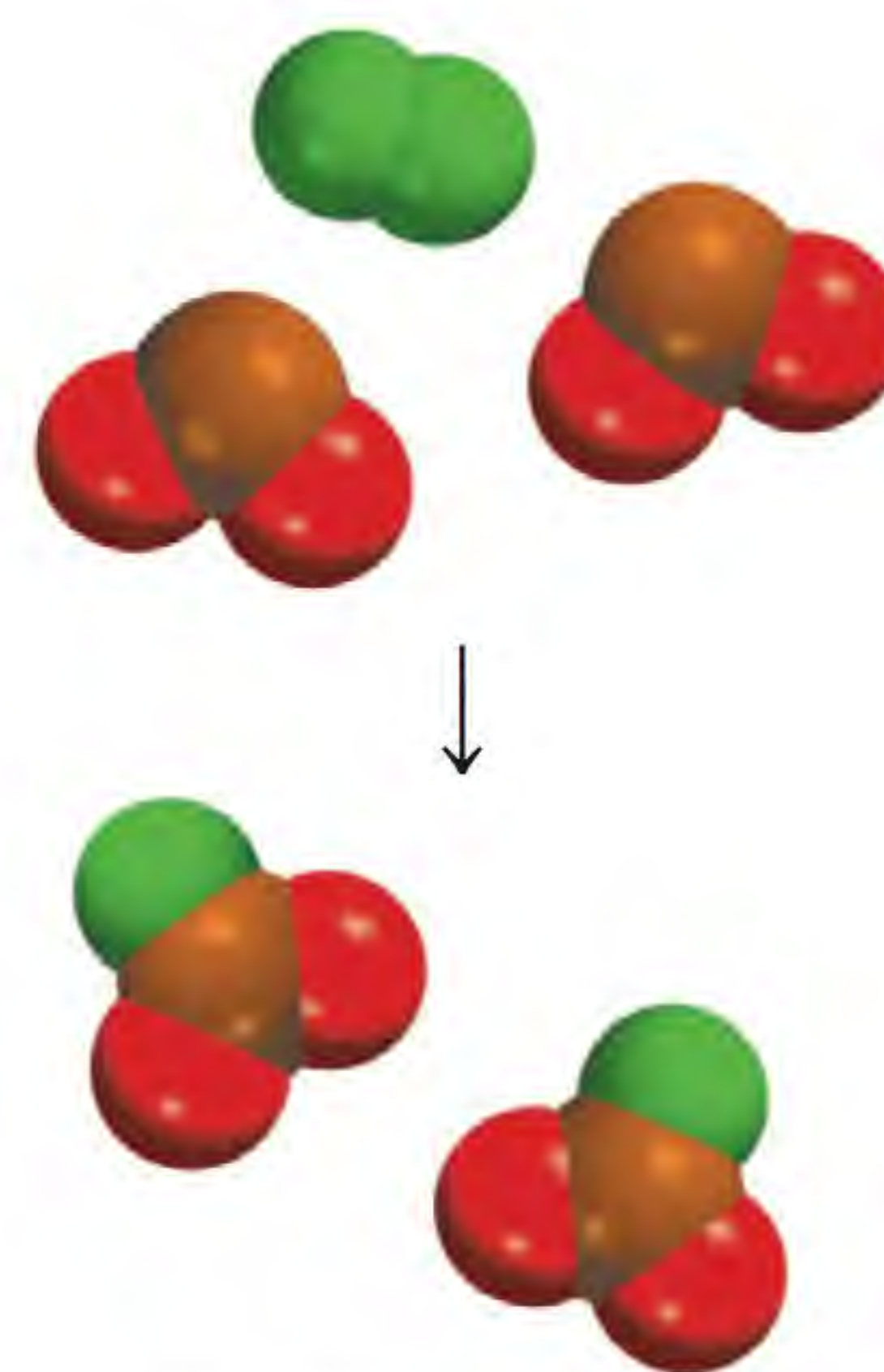



**Tabela 13.2** Valores da velocidade da reação entre $F_2$ e $ClO_2$

| $[F_2]$ (*M*) | $[ClO_2]$ (*M*) | Velocidade inicial (*M*/s) |
|---|---|---|
| 1. 0,10 | 0,010 | $1{,}2 \times 10^{-3}$ |
| 2. 0,10 | 0,040 | $4{,}8 \times 10^{-3}$ |
| 3. 0,20 | 0,010 | $2{,}4 \times 10^{-3}$ |

Uma vez que $[F_2]$ e $[ClO_2]$ estão ambos elevados à potência um, a reação é de primeira ordem em relação a $F_2$, de primeira ordem em relação a $ClO_2$, e de segunda ordem global, ou seja, 1 + 1. Note que $[ClO_2]$ está elevado a 1, enquanto o seu coeficiente estequiométrico na equação global é 2. A igualdade entre a ordem de reação (primeira) e o coeficiente estequiométrico (1) para $F_2$ é, neste caso, uma mera coincidência.

A partir das concentrações do reagente e da velocidade inicial, também conseguimos calcular a constante de velocidade. Usando os valores da primeira linha da Tabela 13.2, escrevemos

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[F_2][ClO_2]} = \frac{1{,}2 \times 10^{-3}\, M/\text{s}}{(0{,}10\, M)(0{,}010\, M)} = 1{,}2/M \cdot \text{s}$$

A ordem da reação permite compreender a dependência da velocidade da reação relativamente às concentrações de reagentes. Admitindo, por exemplo, que para a reação geral $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$, $x = 1$ e $y = 2$, a lei de velocidade é [ver Equação (13.1)]

$$\text{velocidade} = k[A]\,[B]^2$$

Esta reação é de primeira ordem em relação a A, de segunda ordem em relação a B e de terceira ordem global (1 + 2 = 3). Admitamos que, no início, [A] = 1,0 *M* e [B] = 1,0 *M*. A lei de velocidade diz que, se duplicarmos a concentração de A de 1,0 *M* para 2,0 *M* mantendo [B] constante, a velocidade da reação também duplica:

para [A] = 1,0 *M* $\quad \text{velocidade}_1 = k(1{,}0\, M)(1{,}0\, M)^2 = k(1{,}0\, M^3)$

para [A] = 2,0 *M* $\quad \text{velocidade}_2 = k(2{,}0\, M)(1{,}0\, M)^2 = k(2{,}0\, M^3)$

Portanto, $\quad \text{velocidade}_2 = 2(\text{velocidade}_1)$

Por outro lado, se duplicarmos a concentração de B de 1,0 *M* para 2,0 *M* mantendo constante [A] = 1,0 *M*, a velocidade aumentará quatro vezes devido ao fator 2 no expoente da concentração de B:

para [B] = 1,0 *M* $\quad \text{velocidade}_1 = k(1{,}0\, M)(1{,}0\, M)^2 = k(1{,}0\, M^3)$

para [B] = 2,0 *M* $\quad \text{velocidade}_2 = k(1{,}0\, M)(2{,}0\, M)^2 = k(4{,}0\, M^3)$

ou seja, $\quad \text{velocidade}_2 = 4(\text{velocidade}_1)$

Se, para uma dada reação, $x = 0$ e $y = 1$, então a lei de velocidade é

$$\text{velocidade} = k[\text{A}]^0[\text{B}] = k[\text{B}]$$

A ordem zero não significa que a velocidade seja zero. Apenas significa que a velocidade é independente da concentração presente de A.

Esta reação é de ordem zero em relação a A, de primeira ordem em relação a B e de primeira ordem global. O expoente zero indica que a velocidade desta reação é *independente* da concentração de A. Note que a ordem de uma reação também pode ser um número fracionário.

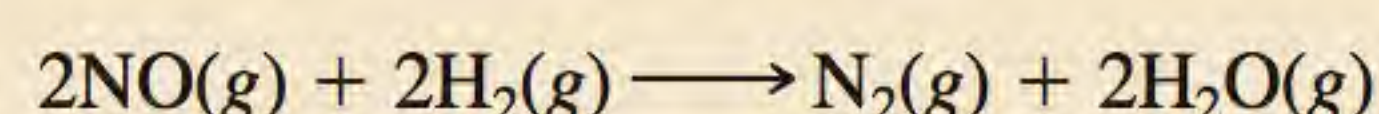
Os pontos a seguir resumem a discussão sobre a lei de velocidade:

1. As leis de velocidade são sempre determinadas experimentalmente. A partir da concentração dos reagentes e das velocidades iniciais da reação, determinamos a ordem de reação e, portanto, a constante de velocidade da reação.
2. A ordem de reação é sempre definida em função das concentrações dos reagentes (não dos produtos).
3. A ordem de um reagente não está relacionada com o coeficiente estequiométrico do reagente na equação global balanceada.

O Exemplo 13.3 ilustra o procedimento para a determinação da lei de velocidade de uma reação.

## Exemplo 13.3

A reação do óxido nítrico com o hidrogênio a 1280°C ocorre de acordo com a equação

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

A partir dos valores obtidos a esta temperatura e mostrados no quadro a seguir, determine (a) a lei de velocidade, (b) a constante de velocidade e (c) a velocidade da reação quando $[NO] = 12{,}0 \times 10^{-3}\ M$ e $[H_2] = 6{,}0 \times 10^{-3}\ M$.

| Experimento | [NO] (*M*) | [$H_2$] (*M*) | Velocidade inicial (M/s) |
|---|---|---|---|
| 1 | $5{,}0 \times 10^{-3}$ | $2{,}0 \times 10^{-3}$ | $1{,}3 \times 10^{-5}$ |
| 2 | $10{,}0 \times 10^{-3}$ | $2{,}0 \times 10^{-3}$ | $5{,}0 \times 10^{-5}$ |
| 3 | $10{,}0 \times 10^{-3}$ | $4{,}0 \times 10^{-3}$ | $10{,}0 \times 10^{-5}$ |

$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

***Estratégia*** São dados três conjuntos de valores de concentração e velocidade de reação e pretende-se determinar a lei de velocidade e o valor da constante de velocidade para a reação. Admitindo que a lei de velocidade tem a forma

$$\text{velocidade} = k[NO]^x[H_2]^y$$

Como usar os dados para determinar *x* e *y*? Uma vez conhecidas as ordens dos reagentes, conseguimos calcular *k* a partir de qualquer conjunto de velocidade e concentração. Por último, a lei de velocidade permite calcular a velocidade para qualquer concentração de NO e $H_2$.

***Resolução*** (a) Os resultados dos experimentos 1 e 2 mostram que, quando duplicamos a concentração de NO mantendo constante a concentração de $H_2$, a velocidade quadruplica. Fazendo a razão das velocidades de reação para estes dois experimentos, obtém-se

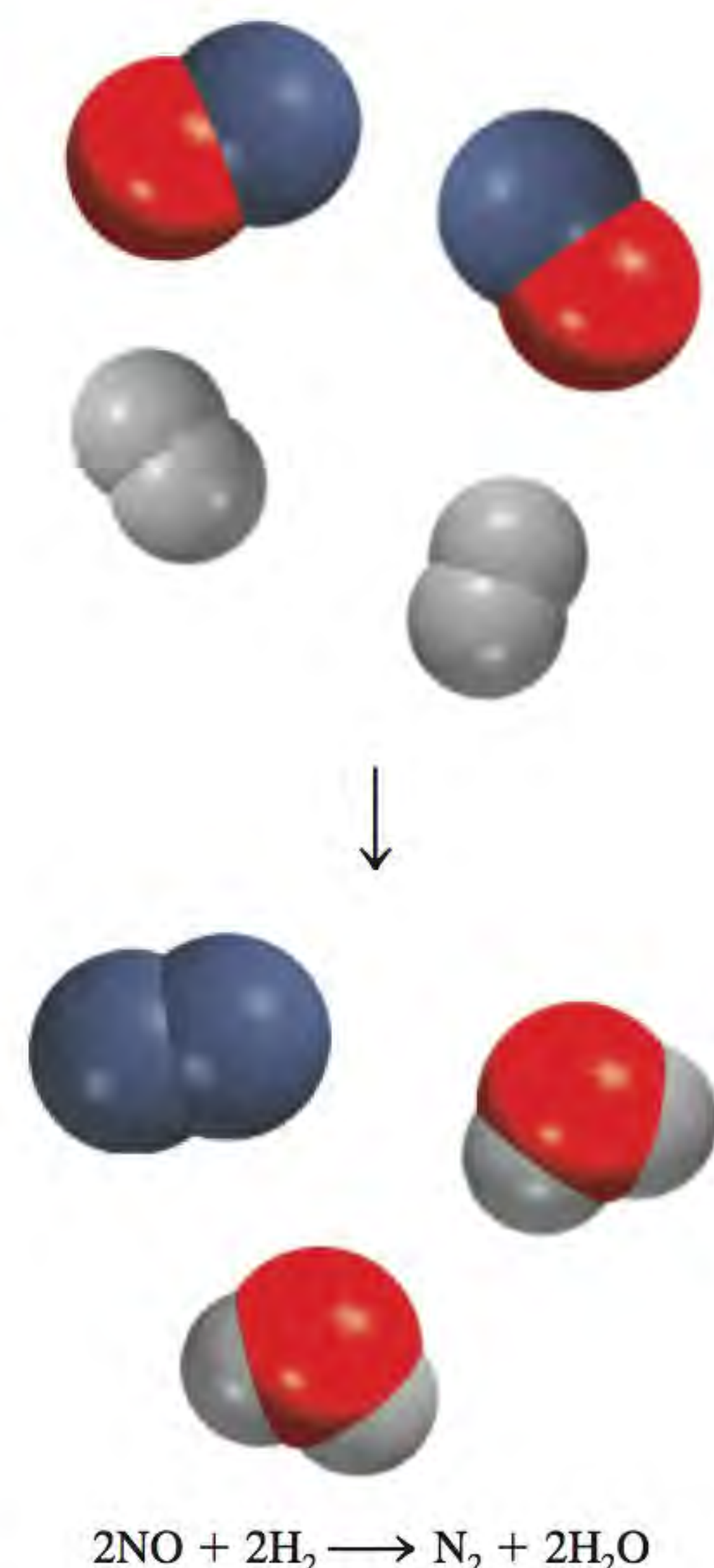
$$\frac{\text{velocidade}_2}{\text{velocidade}_1} = \frac{5{,}0 \times 10^{-5}\ M/s}{1{,}3 \times 10^{-5}\ M/s} \approx 4 = \frac{k(10{,}0 \times 10^{-3}\ M)^x(2{,}0 \times 10^{-3}\ M)^y}{k(5{,}0 \times 10^{-3} M)^x(2{,}0 \times 10^{-3} M)^y}$$

Logo,

$$\frac{(10{,}0 \times 10^{-3} M)^x}{(5{,}0 \times 10^{-3} M)^x} = 2^x = 4$$

ou $x = 2$; ou seja, a reação é de segunda ordem em relação a NO. Os resultados dos experimentos 2 e 3 indicam que, duplicando [$H_2$] e mantendo constante [NO], a velocidade duplica. Neste caso, escrevemos a razão da seguinte forma:

$$\frac{\text{velocidade}_3}{\text{velocidade}_2} = \frac{10{,}0 \times 10^{-5} M/s}{5{,}0 \times 10^{-5} M/s} = 2 = \frac{k(10{,}0 \times 10^{-3}\ M)^x(4{,}0 \times 10^{-3} M)^y}{k(10{,}0 \times 10^{-3} M)^x(2{,}0 \times 10^{-3}\ M)^y}$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Portanto,

$$\frac{(4{,}0 \times 10^{-3} M)^y}{(2{,}0 \times 10^{-3} M)^y} = 2^y = 2$$

ou seja, $y = 1$ e a reação é de primeira ordem em relação a $H_2$. Logo, a lei de velocidade será dada por

$$\text{velocidade} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

o que mostra que a ordem global é dada por (2 + 1), isto é, a reação é de terceira ordem global.

(b) A constante de velocidade $k$ agora pode ser calculada usando os valores de qualquer um dos experimentos. Rearranjando a expressão da lei de velocidade, obtém-se

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

Substituindo os resultados do experimento 2, tem-se

$$k = \frac{5{,}0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{(10{,}0 \times 10^{-3}\ M)^2(2{,}0 \times 10^{-3}\ M)}$$
$$= 2{,}5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s}$$

(c) Usando a constante de velocidade calculada em (b) e as concentrações de NO e $H_2$, calculamos a velocidade

$$\text{velocidade} = (2{,}5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s})(12{,}0 \times 10^{-3}\ M)^2(6{,}0 \times 10^{-3}\ M)$$
$$= 2{,}2 \times 10^{-4}\ M/\text{s}$$

***Comentário*** Note que a reação é de primeira ordem em relação a $H_2$, enquanto o coeficiente estequiométrico para $H_2$ na equação balanceada é 2. A ordem de um reagente não está relacionada com o coeficiente estequiométrico do reagente na equação global balanceada.

Problema semelhante: 13.15.

***Exercício*** A reação entre o íon peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$) e o íon iodeto $I^-$ é descrita por:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$$

Determine a lei de velocidade e calcule a constante de velocidade para esta reação a partir dos seguintes resultados, obtidos a uma mesma temperatura.

| Experimento | $[S_2O_8^{2-}]$ ($M$) | $[I^-]$ ($M$) | Velocidade inicial ($M$/s) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,080 | 0,034 | $2{,}2 \times 10^{-4}$ |
| 2 | 0,080 | 0,017 | $1{,}1 \times 10^{-4}$ |
| 3 | 0,16 | 0,017 | $2{,}2 \times 10^{-4}$ |

## Revisão de conceitos

As velocidades relativas dos produtos da reação 2A + B apresesentadas nos diagramas (a)-(c) são 1:2:4. As esferas vermelhas representam as moléculas A, e as esferas verdes, as moléculas B. Escreva uma lei de velocidade para esta reação.

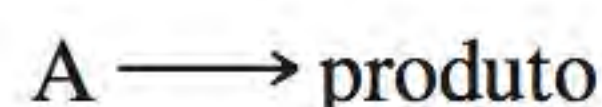
(a) (b) (c)

## 13.3 Relação entre a concentração do reagente e o tempo

As expressões da lei de velocidade permitem calcular a velocidade de uma reação a partir da constante de velocidade e das concentrações de reagentes. As leis de velocidade ainda podem ser usadas para determinar a concentração de reagentes em qualquer instante no decorrer de uma reação. Vamos ilustrar esta aplicação utilizando dois exemplos comuns das leis de velocidade – as leis de velocidade que se aplicam a reações de primeira ordem global e as leis de velocidade que se aplicam a reações de segunda ordem global.

### Reações de primeira ordem

Uma ***reação de primeira ordem*** é *uma reação cuja velocidade depende da concentração do reagente elevada à potência unitária.* Em uma reação de primeira ordem do tipo

$$\text{A} \longrightarrow \text{produto}$$

a velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

Por outro lado, sabemos que

$$\text{velocidade} = k[\text{A}]$$

Assim, determinamos as unidades da constante de velocidade de primeira ordem ($k$) a partir da equação anterior:

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{A}]} = \frac{M/\text{s}}{M} = 1/\text{s ou s}^{-1}$$

Combinando as duas primeiras equações, obtém-se

$$-\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}] \qquad (13.2)$$

Recorrendo a uma integração simples, demonstra-se a partir da Equação (13.2) que

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \qquad (13.3)$$

A forma diferencial da Equação (13.2) é

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

Rearranjando, obtém-se

$$-\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -kdt$$

Integrando entre $t = 0$ e $t = t$, obtém-se

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\int_0^t dt$$

$$\ln [\text{A}]_t - \ln [\text{A}]_0 = -kt$$

ou $$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

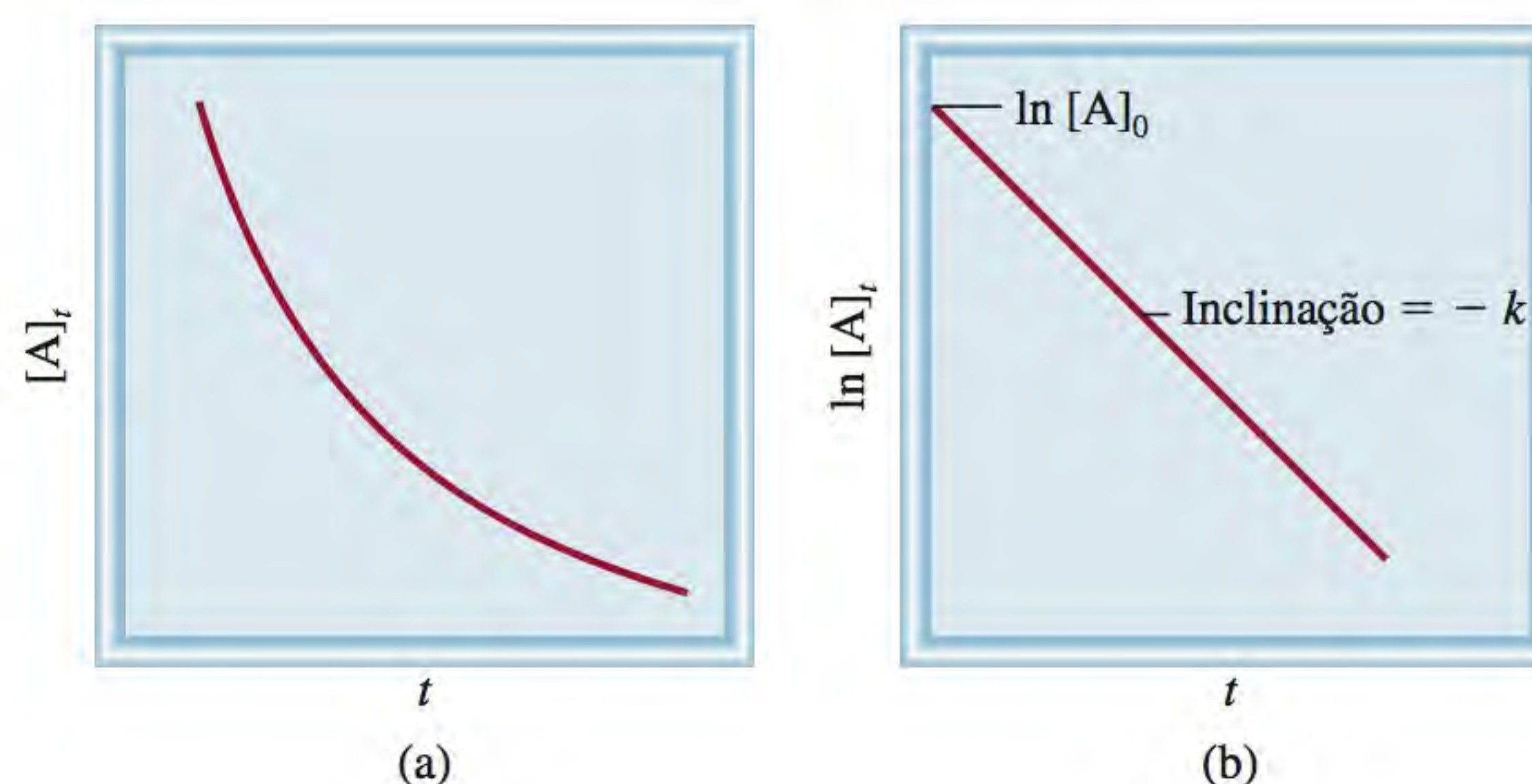
onde ln representa o logaritmo natural, e $[\text{A}]_0$ e $[\text{A}]_t$ são as concentrações de A nos instantes $t = 0$ e $t = t$, respectivamente. Note que $t = 0$ não corresponde necessariamente ao início da reação, podendo ser qualquer instante arbitrário escolhido para o início da medida da variação da concentração de A.

A Equação (13.3) pode ser rearranjada da seguinte maneira:

$$\ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0 \qquad (13.4)$$

Esta equação é uma relação linear $y = mx + b$, na qual $m$ é a inclinação da reta obtida ao representar graficamente $y$ em função de $x$:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [\text{A}]_t & = & (-k) & (t) & + & \ln [\text{A}]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

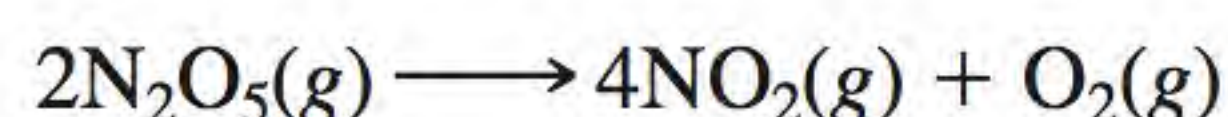
**Figura 13.9** Comportamentos característicos de uma reação de primeira ordem: (a) diminuição exponencial da concentração do reagente com o tempo; (b) utilização da representação gráfica da relação linear de ln [A] em função do tempo a fim de calcular a constante de velocidade. A inclinação da reta é igual a $-k$.



Considere a Figura 13.9. Como seria de se esperar no decorrer da reação, a concentração do reagente A diminui com o tempo [Figura 13.9(a)]. Em uma reação de primeira ordem, se representarmos graficamente ln $[A]_t$ em função do tempo ($y$ em função de $x$), obtemos uma linha reta com uma inclinação igual a $-k$ e uma origem de $y$ igual a ln $[A]_0$ [Figura 13.9(b)]. Deste modo, calculamos a constante de velocidade a partir da inclinação desta representação gráfica.

Muitas reações de primeira ordem são conhecidas. Um exemplo é a decomposição do etano ($C_2H_6$) em fragmentos de radicais metila, muito reativos ($CH_3$):

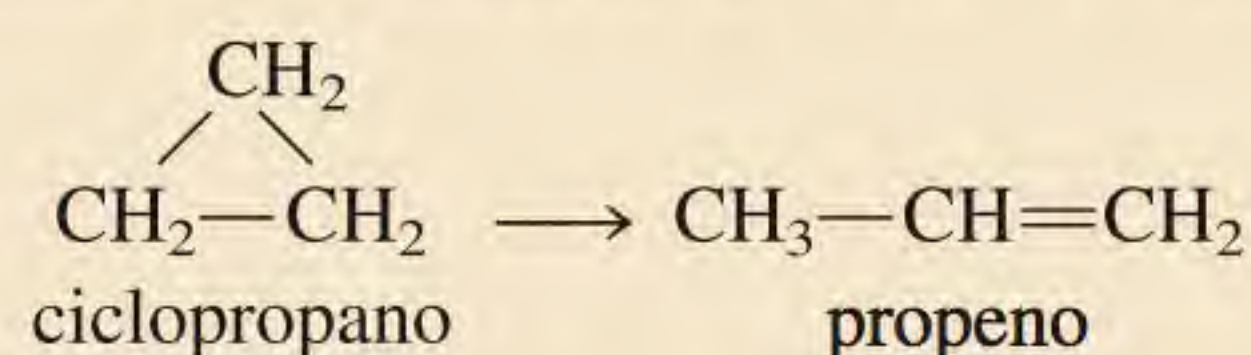
$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

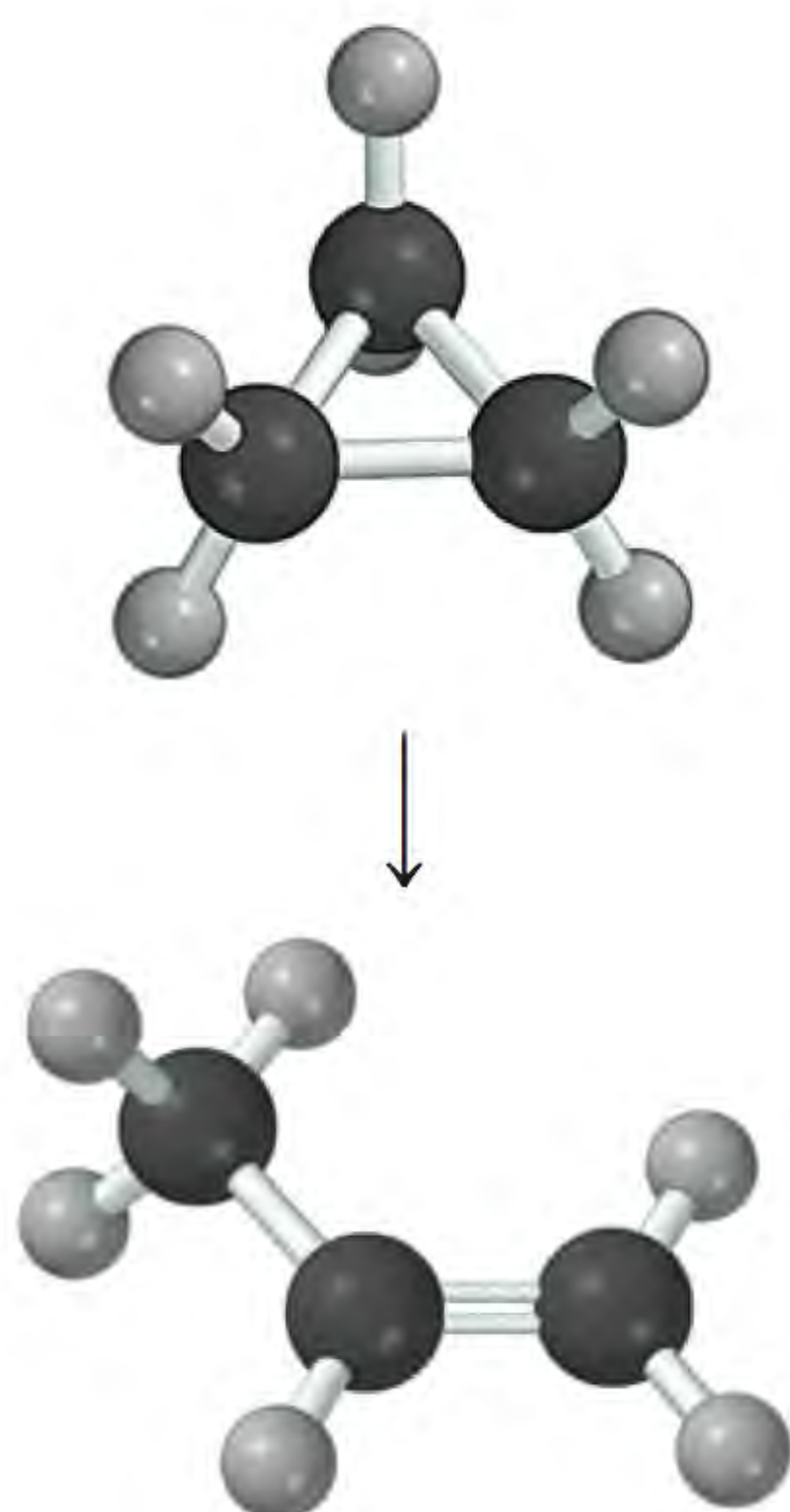
A decomposição do $N_2O_5$ também é uma reação de primeira ordem

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

No Exemplo 13.4 aplicamos a Equação (13.3) a uma reação orgânica.

## Exemplo 13.4

A conversão em fase gasosa do ciclopropano em propeno é uma reação de primeira ordem com uma constante de velocidade de $6{,}7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 500°C.

$$\underset{\text{ciclopropano}}{\overset{CH_2}{CH_2—CH_2}} \longrightarrow \underset{\text{propeno}}{CH_3—CH{=}CH_2}$$

(a) Se a concentração inicial do ciclopropano for 0,25 $M$, qual será a sua concentração após 8,8 minutos? (b) Qual é o tempo (em minutos) necessário para que a concentração do ciclopropano diminua de 0,25 $M$ para 0,15 $M$? (c) Qual é o tempo necessário (em minutos) para a conversão de 74% do material de partida?

***Estratégia*** Para uma reação de primeira ordem, a relação entre a concentração do reagente e o tempo é dada pelas Equações (13.3) ou (13.4). Em (a), $[A]_0 = 0{,}25\ M$ e pede-se $[A]_t$ após 8,8 minutos. Em (b), pede-se para calcular o tempo necessário para que a concentração de ciclopropano diminua de 0,25 $M$ para 0,15 $M$. Em (c), não são fornecidos valores de concentração. Contudo, se inicialmente há 100% de composto do qual 74% reagiram, então o que resta é (100% − 74%), ou 26%. Assim, a razão das porcentagens será igual à razão das concentrações presentes; isto é, $[A]_t/[A]_0$ = 26%/100%, ou 0,26/1,00.

***Resolução*** (a) Ao aplicar a Equação (13.4), verificamos que $k$ é dado em $s^{-1}$, portanto, teremos de converter 8,8 minutos em segundos:

$$8{,}8 \text{ minutos} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ minuto}} = 528 \text{ s}$$

Aplicando a Equação (13.4)

$$\begin{aligned} \ln [A]_t &= -kt + \ln [A]_0 \\ &= -(6{,}7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(528 \text{ s}) + \ln (0{,}25) \\ &= -1{,}74 \end{aligned}$$

Dessa forma,

$$[A]_t = e^{-1{,}74} = 0{,}18\, M$$

Note que no termo $\ln [A]_0$, $[A]_0$ é expresso como uma quantidade adimensional (0,25), uma vez que não é possível calcular o logaritmo de qualquer unidade.

(b) Aplicando a Equação (13.3)

$$\ln \frac{0{,}15\, M}{0{,}25\, M} = -(6{,}7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 7{,}6 \times 10^2 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}$$

$$= 13 \text{ min}$$

(c) A partir da Equação (13.3)

$$\ln \frac{0{,}26}{1{,}00} = -(6{,}7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$$

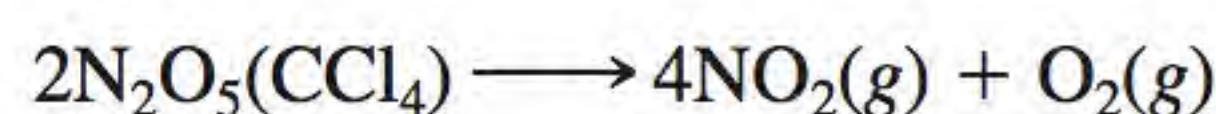
$$t = 2{,}0 \times 10^3 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 33 \text{ min}$$

Problemas semelhantes: 13.94.

***Exercício*** A reação $2A \longrightarrow B$ é de primeira ordem em relação a A, com uma constante de velocidade de $2{,}8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80°C. Qual é o tempo necessário (em segundos) para que a concentração de A diminua de 0,88 $M$ para 0,14 $M$?

$N_2O_5$

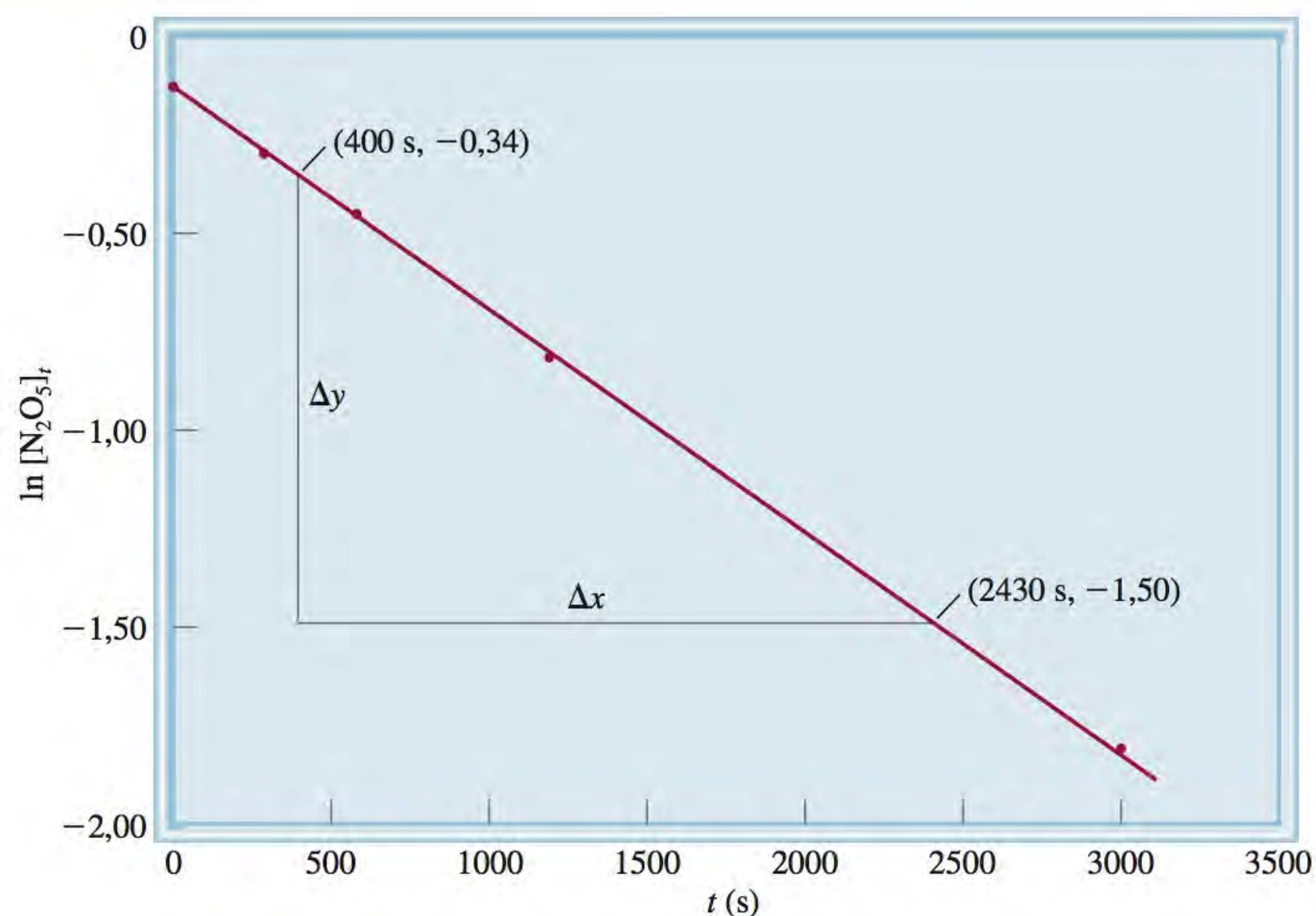
Vamos agora determinar graficamente a ordem e a constante de velocidade da decomposição do pentóxido de dinitrogênio em tetracloreto de carbono ($CCl_4$) a 45°C:

$$2N_2O_5(CCl_4) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

A tabela a seguir apresenta a variação da concentração de $N_2O_5$ com o tempo e os valores correspondentes de $\ln[N_2O_5]$

| ***t* (s)** | **$[N_2O_5]$ (*M*)** | **$\ln [N_2O_5]$** |
|---|---|---|
| 0 | 0,91 | −0,094 |
| 300 | 0,75 | −0,29 |
| 600 | 0,64 | −0,45 |
| 1200 | 0,44 | −0,82 |
| 3000 | 0,16 | −1,83 |

$N_2O_5$ se decompõe para dar $NO_2$ (cor marrom).

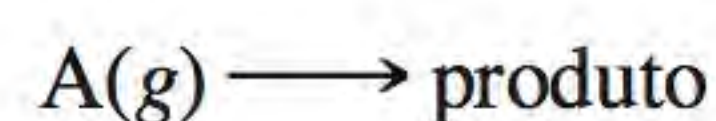
Aplicando a Equação (13.4) podemos representar $\ln [N_2O_5]$ em função de $t$, conforme mostra a Figura 13.10. O fato de todos os pontos definirem uma reta

**Figura 13.10** Representação gráfica de ln $[N_2O_5]_t$ em função do tempo. A constante de velocidade pode ser determinada a partir da inclinação da reta.

mostra que a lei de velocidade é de primeira ordem. Em seguida, determinamos a constante de velocidade da reação a partir da inclinação da reta, que pode ser obtida ao selecionar nesta dois pontos afastados e ao subtrair os valores de $x$ e $y$ de acordo com:

$$\begin{aligned}\text{inclinação } (m) &= \frac{\Delta y}{\Delta x}\\ &= \frac{-1{,}50 - (-0{,}34)}{(2430 - 400)\text{ s}}\\ &= -5{,}7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Dado que $m = -k$, teremos $k = -5{,}7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

Para as reações em fase gasosa, substituímos as concentrações pelas pressões do reagente gasoso na Equação 13.3. Considere a reação de primeira ordem

$$\text{A}(g) \longrightarrow \text{produto}$$

Aplicando a equação dos gases ideais, escrevemos

$$PV = n_A RT$$

ou

$$\frac{n_\text{A}}{V} = [\text{A}] = \frac{P}{RT}$$

Substituindo $[\text{A}] = P/RT$ na Equação (13.3), obtém-se

$$\ln\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = \ln\frac{P_t/RT}{P_0/RT} = \ln\frac{P_t}{P_0} = -kt$$

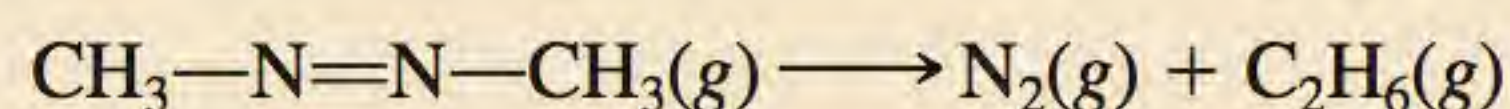
A equação correspondente à Equação (13.4) agora é

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0 \qquad (13.5)$$

O Exemplo 13.5 mostra como as medidas de pressão podem ser utilizadas no estudo da cinética de uma reação de primeira ordem.

## Exemplo 13.5

A velocidade de decomposição do azometano ($C_2H_6N_2$) é estudada pela medição da pressão parcial do reagente em função do tempo:

$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$$

Os valores experimentais obtidos a 300°C são apresentados na seguinte tabela:

| Tempo (s) | Pressão parcial do azometano (mmHg) |
|---|---|
| 0 | 284 |
| 100 | 220 |
| 150 | 193 |
| 200 | 170 |
| 250 | 150 |
| 300 | 132 |

Estes valores são compatíveis com uma cinética de primeira ordem? Em caso afirmativo, determine a constante de velocidade da reação.

$C_2H_6N_2 \longrightarrow N_2 + C_2H_6$

***Estratégia*** Para verificar se a reação segue uma cinética de primeira ordem, vamos considerar a lei integral de velocidade de primeira ordem, Equação (13.4)

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Se a reação for de primeira ordem, então a representação gráfica de $\ln [A]_t$ em função de $t$ ($y$ em função de $x$) dará origem a uma linha reta de inclinação igual a $-k$. Note que a pressão parcial do azometano é sempre diretamente proporcional à sua concentração em mols por litro ($PV = nRT$, logo, $P \alpha n/V$). Portanto, substituindo a concentração pela pressão parcial [Equação (13.5)], obtemos:

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0$$

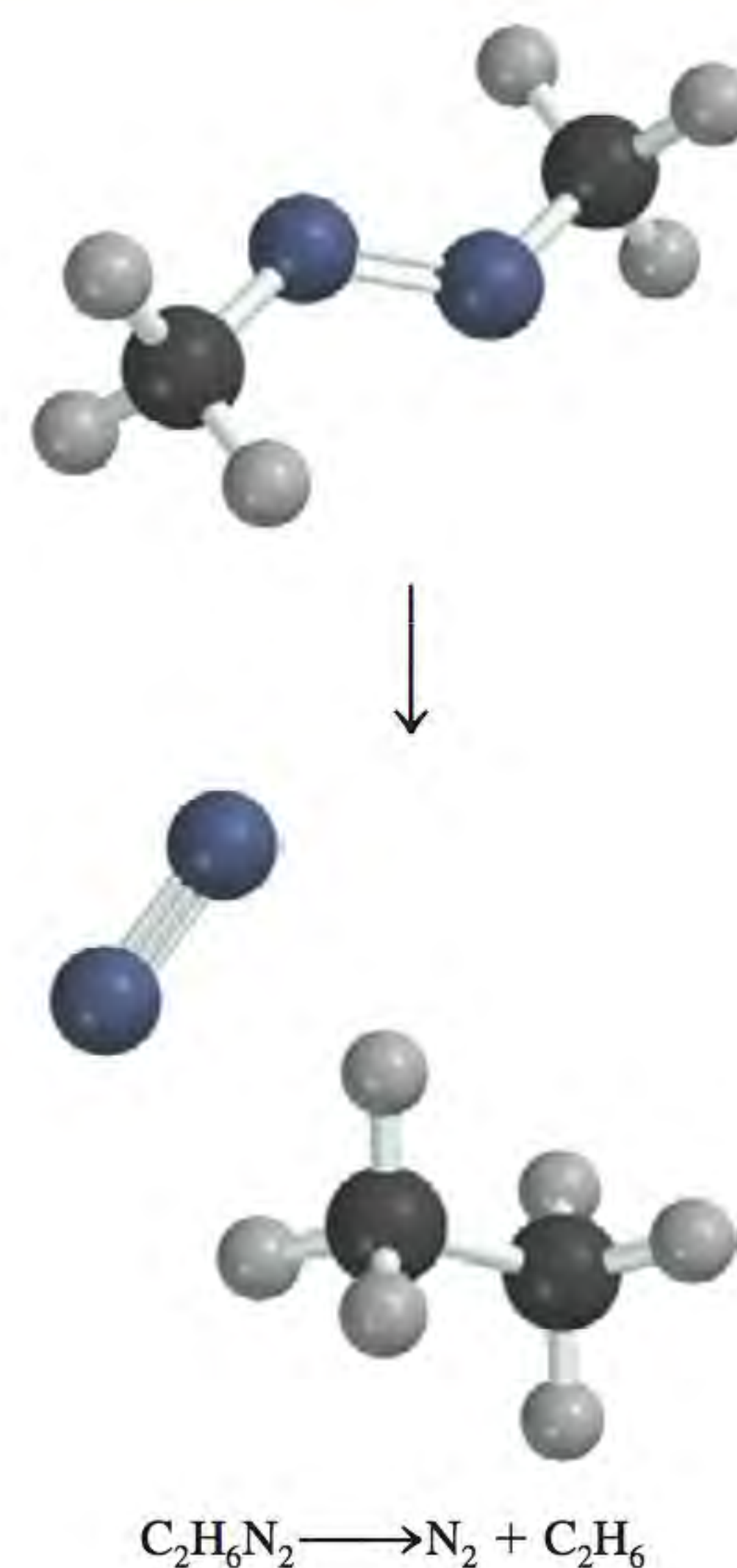
onde $P_0$ e $P_t$ são as pressões parciais do azometano a $t = 0$ e $t = t$, respectivamente.

***Resolução*** Em primeiro lugar construímos uma tabela com os valores de $t$ em função de $\ln P_t$.

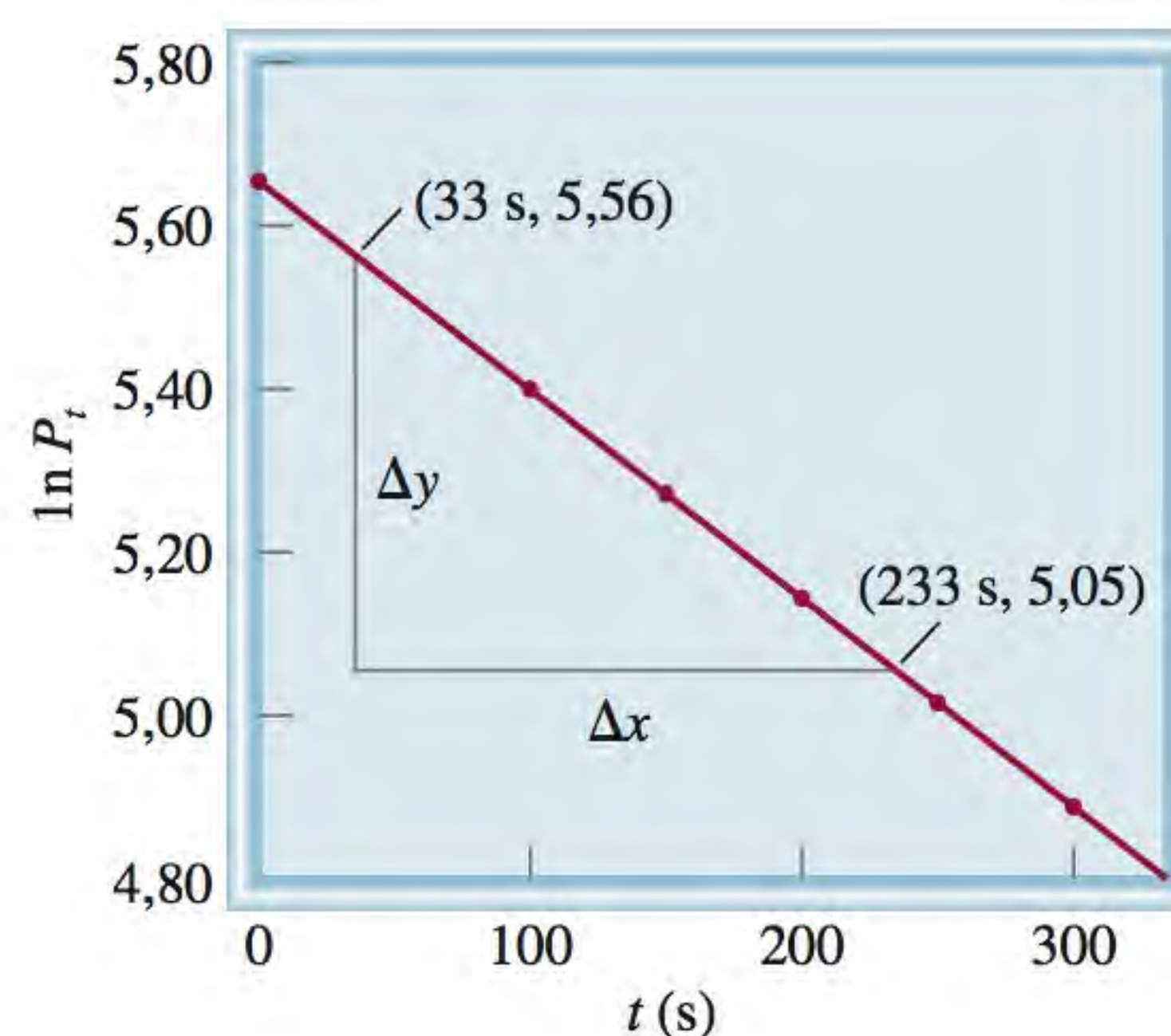
| $t$(s) | $\ln P_t$ |
|---|---|
| 0 | 5,649 |
| 100 | 5,394 |
| 150 | 5,263 |
| 200 | 5,136 |
| 250 | 5,011 |
| 300 | 4,883 |

A Figura 13.11, baseada nos valores listados na tabela, mostra que a representação gráfica de $\ln P_t$ em função de $t$ é uma linha reta e, portanto, a reação é de fato de primeira ordem. A inclinação da reta é dada por

$$\text{inclinação} = \frac{5{,}05 - 5{,}56}{(233 - 33)\text{ s}} = -2{,}55 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

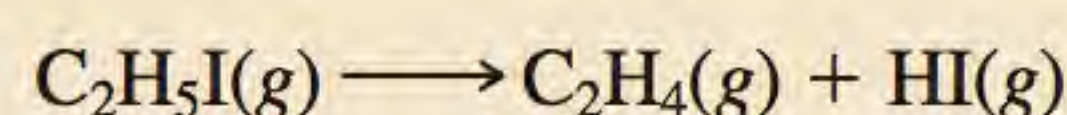
De acordo com a Equação (13.4), a inclinação é igual a $-k$ e, portanto, $k = 2{,}55 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$.

Problemas semelhantes: 13.19, 13.20.

*(Continua)*

**Figura 13.11** Representação gráfica de ln $P_t$ em função do tempo para a decomposição do azometano.



(*Continuação*)

***Exercício*** O iodeto de etila ($C_2H_5I$) decompõe-se em fase gasosa a uma determinada temperatura do seguinte modo:

$$C_2H_5I(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

A partir dos dados experimentais apresentados na seguinte tabela, determine a ordem e a constante de velocidade da reação.

| **Tempo (minutos)** | **$[C_2H_5I]$ (*M*)** |
|---|---|
| 0 | 0,36 |
| 15 | 0,30 |
| 30 | 0,25 |
| 48 | 0,19 |
| 75 | 0,13 |

## Meia-vida da reação

À medida que a reação avança, a concentração do(s) reagente(s) diminui. Outra medida da velocidade de reação, que relaciona a concentração com o tempo, é o ***tempo de semitransformação ou de meia-vida***, $t_{\frac{1}{2}}$, isto é, *o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua para metade do seu valor inicial*. A expressão, que nos dá $t_{\frac{1}{2}}$ para uma reação de primeira ordem, é obtida ao rearranjar a Equação (13.3) do seguinte modo:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

Pela definição de tempo de semitransformação, quando $t = t_{\frac{1}{2}}$, $[A]_t = [A]_0/2$, então

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

ou

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k} \qquad (13.6)$$

A Equação (13.6) indica que o tempo de meia-vida de uma reação de primeira ordem é *independente* da concentração inicial do reagente. Assim, o tempo necessário para que a concentração de reagente diminua de 1,0 *M* para 0,50 *M*, ou de 0,10 *M* para 0,050 *M*, é o mesmo (Figura 13.12). A medição do tempo de

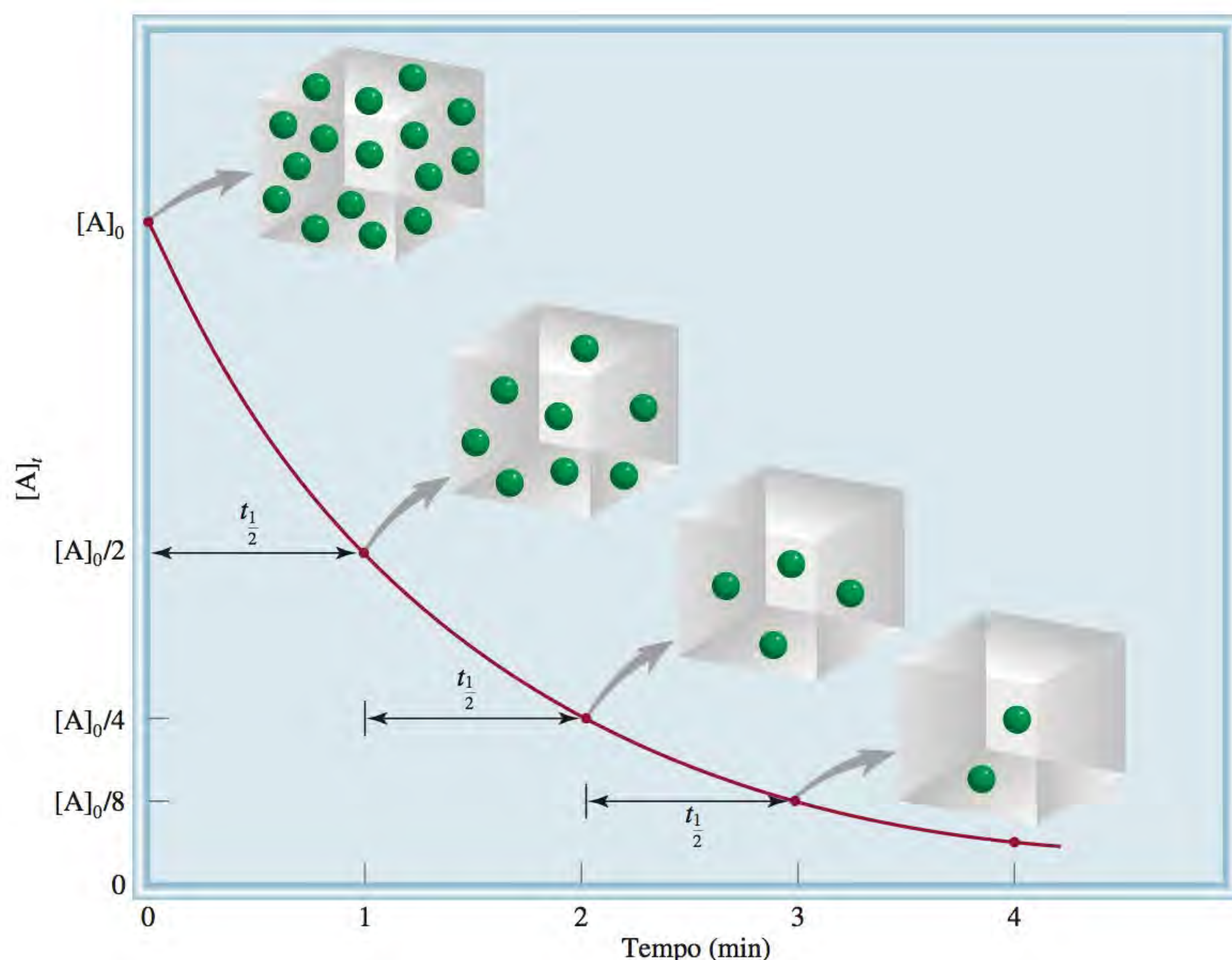



**Figura 13.12** Representação gráfica de $[A]_t$ em função do tempo para a reação de primeira ordem A $\longrightarrow$ produtos. O tempo de meia-vida para a reação é de 1 minuto. Após expirar cada tempo de meia-vida, a concentração de A é reduzida à metade.

meia-vida de uma reação de primeira ordem é uma das maneiras de determinar a sua constante de velocidade.

A seguinte analogia serve para compreender a Equação (13.6). Se um universitário precisa de 4 anos para se formar (admitindo que não haja interrupção dos estudos), o tempo de meia-vida de sua permanência na universidade é de dois anos. Este tempo de meia-vida não depende do número de alunos da universidade. Do mesmo modo, o tempo de meia-vida de uma reação de primeira ordem é independente da concentração.

O $t_{\frac{1}{2}}$ é muito útil, uma vez que dá a medida do valor da constante de velocidade – quanto menor for o período de semitransformação, maior será $k$. Considere, por exemplo, dois isótopos radioativos usados em medicina nuclear: $^{24}Na$ ($t_{\frac{1}{2}}$ = 14,7 h) e $^{60}Co$ ($t_{\frac{1}{2}}$ = 5,3 anos). É óbvio que o isótopo $^{24}Na$ decai mais rapidamente porque tem um tempo de meia-vida menor. Se inicialmente tivermos amostras com 1 mol de cada isótopo, a maior parte do $^{24}Na$ desaparecerá ao fim de uma semana, enquanto a amostra de $^{60}Co$ permanecerá praticamente intacta.

No Exemplo 13.6 calcula-se o tempo de meia-vida para uma reação de primeira ordem.

$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$

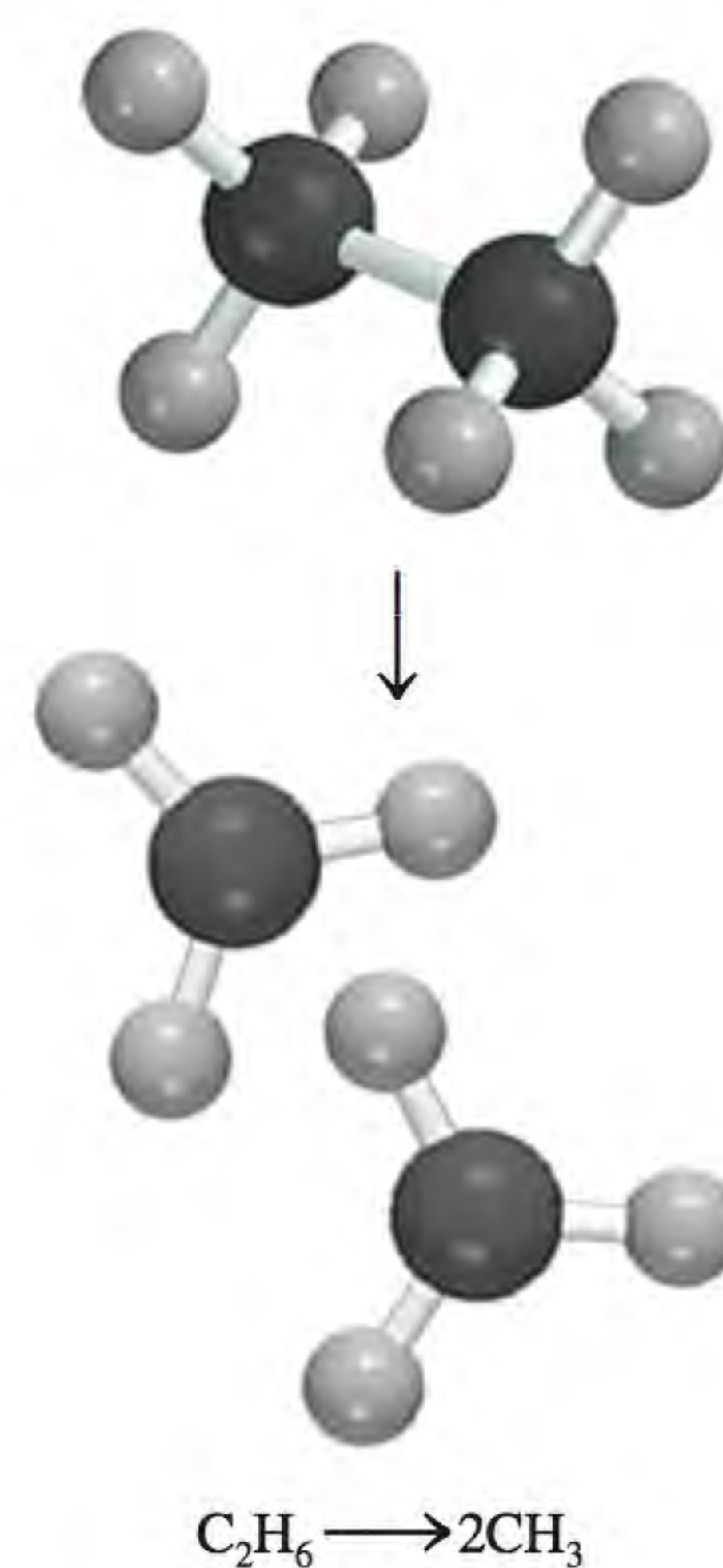
## Exemplo 13.6

A decomposição do etano ($C_2H_6$) em radicais metila é uma reação de primeira ordem com uma constante de velocidade de $5{,}36 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 700°C:

$$C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3(g)$$

Calcule o tempo de meia-vida da reação em minutos.

***Estratégia*** Para calcular o tempo de meia-vida para uma reação de primeira ordem, usamos a Equação (13.6). É necessário exprimir o tempo de semitransformação em minutos.

*(Continua)*

(*Continuação*)

***Resolução*** Para o cálculo do tempo de meia-vida para uma reação de primeira ordem, precisamos apenas da constante de velocidade. A partir da Equação (13.6), temos:

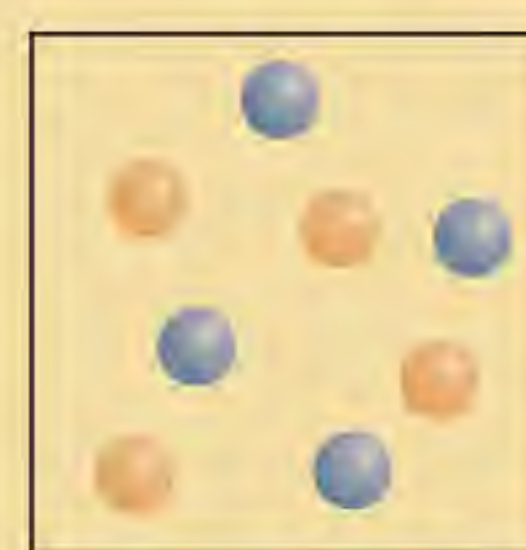
$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{0{,}693}{k} \\ &= \frac{0{,}693}{5{,}36 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}} \\ &= 1{,}29 \times 10^{3}\ \text{s} \times \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} \\ &= 21{,}5\ \text{min} \end{aligned}$$

Problema semelhante 13.26.

***Exercício*** Calcule o tempo de meia-vida para a decomposição de $N_2O_5$ discutida na página 579.

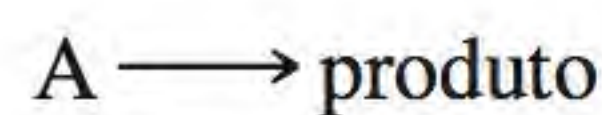
### Revisão de conceitos

Considere a reação de primeira ordem A ⟶ B na qual moléculas A (esferas azuis) são convertidas em moléculas B (esferas laranja). (a) Determine a meia-vida e a constante de velocidade da reação. (b) Quantas moléculas de A e de B estão presentes quando $t = 20$ s e $t = 30$ s?

$t = 0$ s

$t = 10$ s

## Reações de segunda ordem

*Uma* ***reação de segunda ordem*** *é uma reação cuja velocidade depende da concentração de um reagente elevada ao quadrado ou das concentrações de dois reagentes diferentes, cada uma delas elevada à unidade*. Nas reações mais simples deste tipo, estão envolvidas apenas moléculas de reagentes de uma única espécie química:

$$A \longrightarrow \text{produto}$$

onde

$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

A partir da lei de velocidade

$$\text{velocidade} = k[A]^2$$

Como anteriormente, determinamos as unidades de $k$ escrevendo

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[A]^2} = \frac{M/\text{s}}{M^2} = 1/M \cdot \text{s}$$

Podemos ter outro tipo de reação de segunda ordem

$$A + B \longrightarrow \text{produto}$$

e a lei de velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = k[A][B]$$

A reação é de primeira ordem relativamente a A e também de primeira ordem relativamente a B, portanto, a sua ordem global é 2.

Recorrendo à integração, obtém-se a seguinte expressão para as reações de segunda ordem do tipo "A ⟶ produto"

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \tag{13.7}$$

A Equação (13.7) resulta de

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k\int_0^t dt$$

A Equação (13.7) é linear. Conforme a Figura 13.13, a representação gráfica de $1/[A]t$ em função de $t$ produz uma reta com inclinação $= k$ e intersecção $y = 1/[A]_0$.

## Reações de pseudoprimeira ordem

O outro tipo de reação de segunda ordem

$$A + B \longrightarrow \text{produto}$$

com sua correspondente lei de velocidade

$$\text{velocidade} = k[A][B],$$

é na verdade mais comum do que a cinética de segunda ordem $k[A]^2$ já apresentada. Contudo, o tratamento matemático é bem mais difícil. Apesar de ser possível resolver a forma integrada da lei de velocidade, a aproximação mais comum é medir as velocidades da reação de segunda ordem sob *condições cinéticas de pseudoprimeira ordem*.

Se a reação mencionada for realizada sob as condições em que um dos reagentes excede consideravelmente o outro, então a concentração do reagente em excesso não se alterará de forma apreciável no decorrer da reação. Por exemplo, se $[B] \gg [A]$, então [B] permanecerá essencialmente constante e temos

$$\text{velocidade} = k[A][B] = k_{obs}[A]$$

Note que a lei de velocidade agora tem a aparência de uma reação de primeira ordem. A constante de velocidade $k_{obs}$, chamada de constante de velocidade de pseudoprimeira ordem, é dada por $k_{obs} = k[B]$, onde o índice "obs" denota observado e $k$ é a constante de velocidade de segunda ordem. Se medirmos $k_{obs}$ de diversas concentrações iniciais de B, então a representação gráfica de $k_{obs}$ em função de [B] produzirá uma linha reta com uma inclinação igual a $k$.

Vimos anteriormente que a reação entre o bromo e o ácido fórmico deve ser tratada como uma reação de primeira ordem porque o ácido fórmico está presente em excesso (ver p. 566). Outro exemplo muito estudado é o da hidrólise (ou seja, a reação com água) do acetato de etila para obter ácido acético e etanol:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Como a concentração de água, o solvente, é cerca de 55,5 $M$[1] em comparação a 1 $M$ ou menos para o acetato de etila, $[H_2O]$ pode ser considerada uma constante, assim, a velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = k[CH_3COOC_2H_5][H_2O] = k_{obs}[CH_3COOC_2H_5]$$

onde $k_{obs} = k[H_2O]$.

Inclinação = $k$

$\frac{1}{[A]_t}$

$\frac{1}{[A]_0}$

$t$

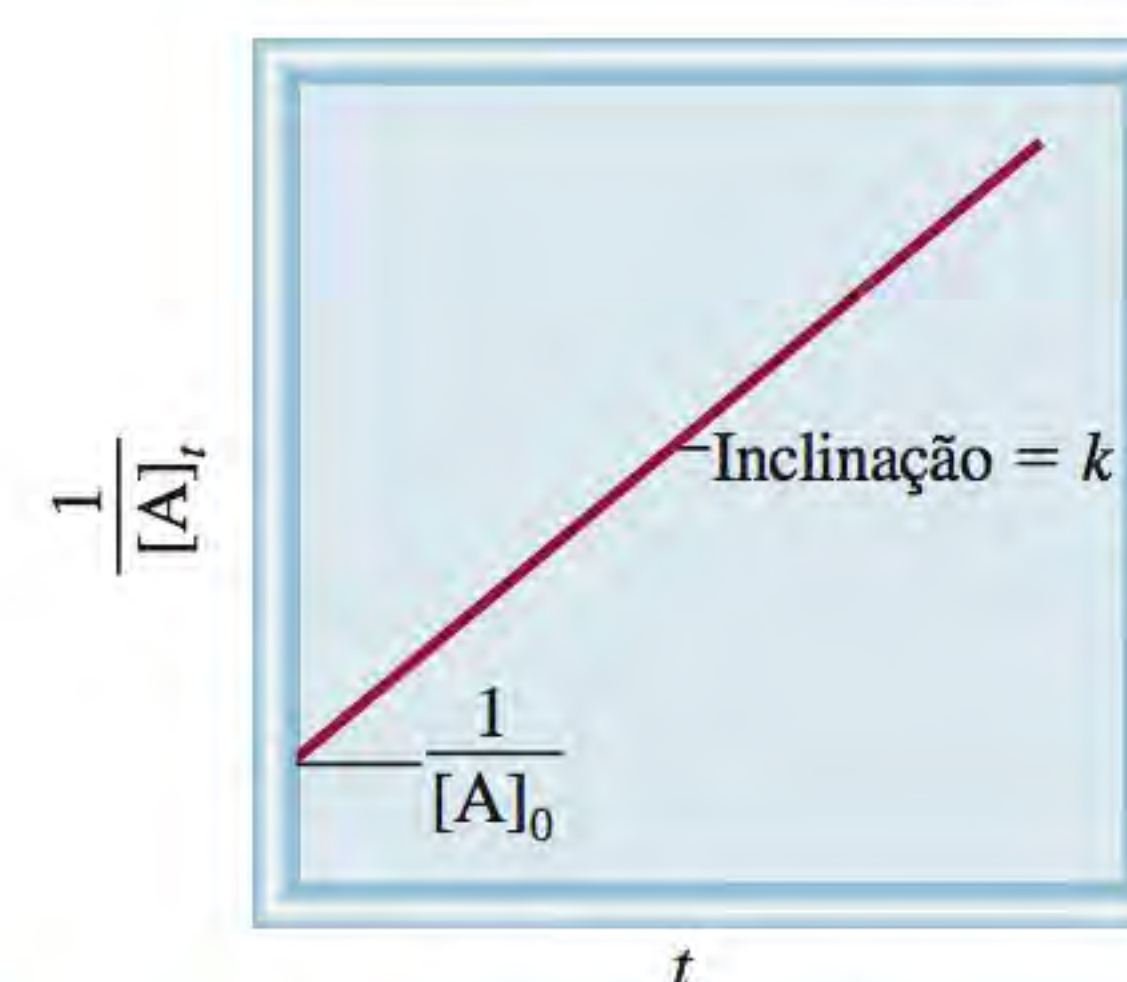



**Figura 13.13** Representação gráfica de $1/[A]t$ em função de $t$ para a reação de segunda ordem A ⟶ produtos. A inclinação da reta é igual a $k$.

[1] Em 1 L de uma solução relativamente diluída, a massa de água é aproximadamente 1000 g, assim, há 1000 g/(18,02 g/mol), ou 55,5 mols de água. Portanto, a concentração de água é 55,5 $M$.

### Tempo de meia-vida de uma reação

Obtemos uma equação para o tempo de meia-vida de uma reação de segunda ordem do tipo A $\longrightarrow$ produto ao substituir $[A]t = [A]_0/2$ na Equação (13.7)

$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

Resolvendo $t_{\frac{1}{2}}$ na equação, obtém-se

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (13.8)$$

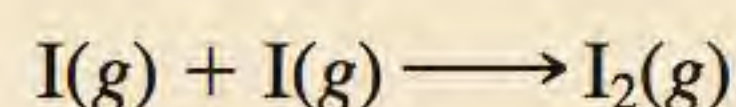
Note que o tempo de meia-vida de uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração inicial do reagente. Este resultado faz sentido, uma vez que o tempo de meia-vida deve ser menor nos instantes iniciais da reação, quando há um número maior de moléculas reagentes para colidirem umas com as outras. Medir os tempos de meia-vida para diferentes concentrações iniciais de reagente é uma forma de distinguir entre reações de primeira e de segunda ordem.

A análise cinética de uma reação de segunda ordem é apresentada no Exemplo 13.7.

$I + I \longrightarrow I_2$

## Exemplo 13.7

Os átomos de iodo combinam-se para formar iodo molecular em fase gasosa de acordo com:

$$I(g) + I(g) \longrightarrow I_2(g)$$

Esta reação segue uma cinética de segunda ordem e possui uma constante de velocidade elevada de $7{,}0 \times 10^9/M \cdot s$ a 23°C. (a) Calcule a concentração de I após 2,0 minutos do início da reação, sabendo que a sua concentração inicial é de 0,086 *M*. (b) Calcule o tempo de meia-vida da reação quando as concentrações iniciais de I são 0,60 *M* e 0,42 *M*.

***Estratégia*** (a) A relação entre a concentração do reagente e o tempo é dada pela lei de velocidade integrada. Uma vez que esta reação é de segunda ordem, aplica-se a Equação (13.7). (b) Pede-se para calcular o tempo de meia-vida que, para uma reação de segunda ordem, é dado pela Equação (13.8).

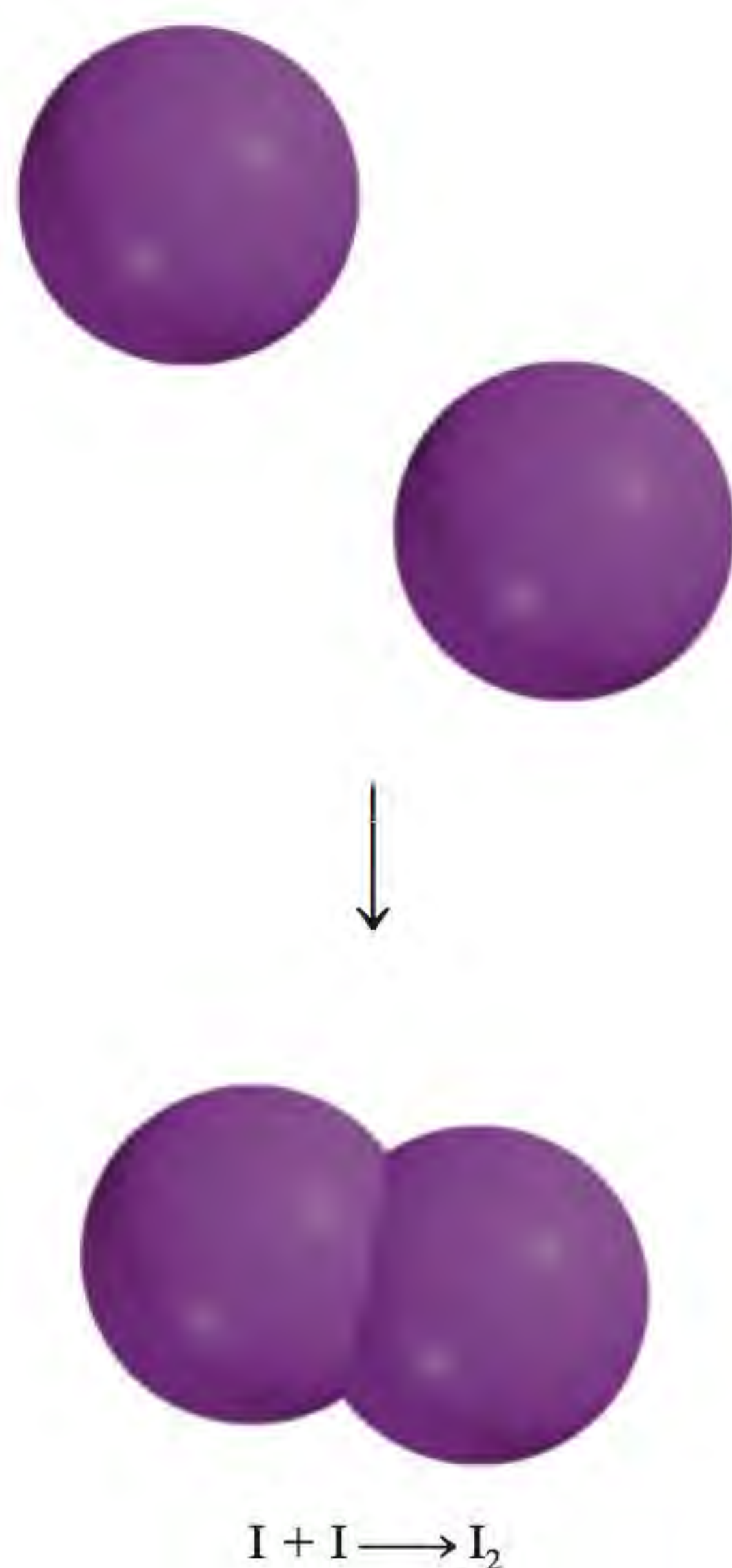
***Resolução*** (a) Para calcular a concentração de uma espécie em um determinado instante para uma reação de segunda ordem, precisamos da concentração inicial e da constante de velocidade. Aplicando a Equação (13.7), teremos

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = (7{,}0 \times 10^9/M \cdot s)\left(2{,}0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right) + \frac{1}{0{,}086\ M}$$

onde $[A]_t$ é a concentração para $t$ = 2,0 minutos. Resolvendo a equação, obtemos

$$[A]_t = 1{,}2 \times 10^{-12}\ M$$

Esta concentração é tão baixa que, na prática, não é detectável. O valor muito elevado da constante de velocidade para esta reação significa que, após 2,0 minutos do início da reação, praticamente todos os átomos de I já se combinaram.

(b) Precisamos da Equação (13.8) para resolver esta parte.
Para $[I]_0 = 0{,}60\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{(7{,}0 \times 10^9/M \cdot s)(0{,}60\ M)} = 2{,}4 \times 10^{-10}\ s$$

Para $[I]_0 = 0{,}42\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(7{,}0 \times 10^9/M \cdot s)(0{,}42\ M)} = 3{,}4 \times 10^{-10}\ s$$

***Verificação*** Estes resultados confirmam que o tempo de meia-vida de uma reação de segunda ordem, ao contrário do verificado para as reações de primeira ordem, não é constante mas depende da concentração inicial do(s) reagente(s). Faz sentido que uma concentração inicial maior deva ter uma meia-vida mais curta?

***Exercício*** A reação $2A \longrightarrow B$ é de segunda ordem com uma constante de velocidade de $51/M \cdot min$ a 24°C. (a) Se a concentração inicial de A for $[A]_0 = 0{,}0092\ M$, quanto tempo decorrerá até se atingir $[A]_t = 3{,}7 \times 10^{-3}\ M$? (b) Calcule o tempo de meia-vida da reação.

Problemas semelhantes: 13.27, 13.28.

$[A]_0$

$[A]_t$

Inclinação $= -k$

$t$

**Figura 13.14** Representação de $[A]_t$ em função de $t$ para uma reação de ordem zero. A inclinação da reta é igual a $-k$.

### *Revisão de conceitos*

Considere a reação $A \longrightarrow$ produto. A meia-vida da reação depende da concentração inicial de A. Qual das seguintes afirmações não está de acordo com a informação dada? (a) A meia-vida da reação diminui à medida que a concentração inicial aumenta. (b) A representação gráfica de $\ln [A]_t$ em função de $t$ é uma linha reta. (c) Duplicar a concentração de A quadruplica a velocidade.

## Reações de ordem zero

As reações de primeira e de segunda ordem são as mais comuns. Reações de ordem zero são raras. Para uma reação de ordem zero

$$A \longrightarrow \text{produto}$$

a lei de velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = k[A]^0 = k$$

Lembre-se de que qualquer número elevado a zero é igual a um.

A velocidade de uma reação de ordem zero é uma *constante*, independente das concentrações de reagentes. Se recorrermos ao cálculo, mostramos que

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \quad (13.9)$$

A Equação (13.9) resulta de

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k\int_0^t dt$$

A Equação (13.9) tem a forma de uma equação linear. Conforme a Figura 13.14, a representação gráfica de $[A]_t$ em função de $t$ é uma linha reta com inclinação $= -k$ e $y = [A]_0$. Para calcular a meia-vida de uma reação de ordem zero, igualamos $[A]_t = [A]_0/2$ na Equação (13.9) e obtemos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (13.10)$$

QUÍMICA EM AÇÃO

## Datação por radiocarbono

Como os cientistas determinam a idade dos artefatos encontrados nas escavações arqueológicas? Se alguém tentar lhe vender um manuscrito supostamente datado de 1000 a.C., como certificar-se da sua autenticidade? A múmia encontrada em uma pirâmide egípcia tem *realmente* 3000 anos? O chamado Santo Sudário de Turim é a verdadeira mortalha de Jesus Cristo? As respostas a estas e outras perguntas semelhantes podem ser dadas ao aplicar a cinética química e o *método de datação por radiocarbono*.

A atmosfera terrestre está constantemente sendo bombardeada por raios cósmicos de poder de penetração muito elevado. Estes raios, com origem no espaço exterior, são constituídos por elétrons, nêutrons e núcleos atômicos. Uma das reações importantes entre a atmosfera e os raios cósmicos é a captura de nêutrons pelo nitrogênio atmosférico (isótopo nitrogênio-14) para dar origem ao isótopo radioativo carbono-14 e ao hidrogênio. Os átomos de carbono que resultam desta reação são instáveis e acabam formando $^{14}CO_2$. Este composto mistura-se com o dióxido de carbono comum ($^{12}CO_2$) no ar. Quando o isótopo carbono-14 decai, ele emite partículas $\beta$ (elétrons). A velocidade de decaimento (medida pelo número de elétrons emitidos por segundo) obedece a uma cinética de primeira ordem. Ao estudar decaimentos radioativos, é uma prática comum escrever a lei de velocidade como

$$\text{velocidade} = kN$$

onde $k$ é a constante de velocidade de primeira ordem e $N$ o número de núcleos de $^{14}C$ presentes. O tempo de meia-vida, $t_{\frac{1}{2}}$, é igual a $5,73 \times 10^3$ anos, de modo que, a partir da Equação (13.6), escrevemos

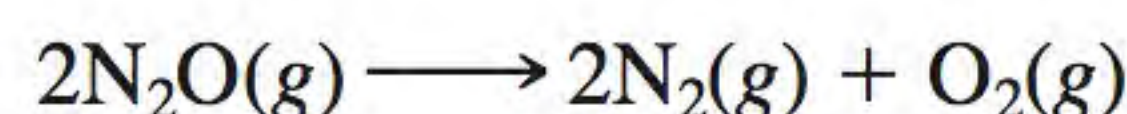
$$k = \frac{0,693}{5,73 \times 10^3 \text{ anos}} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ ano}^{-1}$$

O Santo Sudário de Turim. Ao longo de gerações, persistiu a controvérsia sobre se o sudário, uma peça de linho com a imagem de um homem, teria sido a verdadeira mortalha de Jesus Cristo. A idade deste sudário foi determinada pelo método de datação por radiocarbono.

Os isótopos carbono-14 entram na biosfera quando o dióxido de carbono é captado pelas plantas durante a fotossíntese. As plantas são posteriormente ingeridas pelos animais, que acabam liberando o carbono-14 sob a forma de $CO_2$. O isótopo

Muitas das reações de ordem zero conhecidas ocorrem em superfícies metálicas. Um exemplo é a decomposição do óxido nitroso ($N_2O$) em nitrogênio e oxigênio na presença de platina (Pt):

Não se esqueça de que $[A]_0$ e $[A]_t$ na Equação (13.9) referem-se à concentração de $N_2O$ na fase gasosa.

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Quando todos os sítios de ligação da Pt estão ocupados, a velocidade torna-se constante, independentemente da quantidade de $N_2O$ presente na forma gasosa. Como veremos na Seção 13.6, outra reação de ordem zero muito estudada ocorre na catálise enzimática.

As reações de terceira ordem e de ordem superior são bastante complexas e não serão abordadas nesta obra. A Tabela 13.3 resume a cinética das reações de ordem zero, de primeira ordem e de segunda ordem. O texto *Química em Ação* nesta página descreve a aplicação da cinética química à estimativa da idade de objetos.

carbono-14 participa de muitas fases do ciclo do carbono. O $^{14}C$ perdido pelo decaimento radioativo é constantemente substituído pela produção de novos isótopos na atmosfera. Como resultado deste processo de decaimento-formação, estabelece-se um equilíbrio dinâmico responsável pela manutenção de uma razão constante entre o $^{14}C$ e o $^{12}C$ na matéria viva. Contudo, a partir do momento em que uma planta ou um animal morre, o $^{14}C$ perdido por decaimento radioativo deixa de ser substituído, assim, a razão $^{14}C/^{12}C$ vai diminuindo à medida que se dá o decaimento do $^{14}C$. Observa-se um fenômeno semelhante quando os átomos de carbono ficam aprisionados no carvão, no petróleo ou em restos de madeira mantidos no subsolo, o mesmo acontecendo com as múmias egípcias. Ao fim de alguns anos, a proporção de núcleos $^{14}C$ em uma múmia é menor do que em um ser vivo.

Em 1955, Willard F. Libby* sugeriu que este fato poderia ser usado para estimar o período de tempo durante o qual o isótopo carbono-14 de um determinado espécime ficou decaindo sem que fosse substituído. Rearranjando a Equação (13.3), escrevemos

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$$

onde $N_0$ e $N_t$ são os números de núcleos de $^{14}C$ presentes quando $t = 0$ e $t = t$, respectivamente. Como a velocidade de decaimento é diretamente proporcional ao número de núcleos $^{14}C$ presentes, a equação anterior pode ser reescrita como

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

$$= \frac{1}{1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{ano}^{-1}} \ln \frac{\text{velocidade de decaimento a } t = 0}{\text{velocidade de decaimento a } t = t}$$

$$= \frac{1}{1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{ano}^{-1}} \ln \frac{\text{velocidade de decaimento da amostra atual}}{\text{velocidade de decaimento da amostra antiga}}$$

Conhecendo $k$ e as velocidades de decaimento para as duas amostras, a atual e a antiga, é possível calcular $t$, que é a idade da amostra antiga. Esta técnica engenhosa baseia-se em uma ideia extremamente simples. O seu sucesso depende da exatidão com que conseguimos medir a velocidade de decaimento. Em amostras atuais, a razão $^{14}C/^{12}C$ é de cerca de $1/10^{12}$, assim, o equipamento utilizado nas medições do decaimento radioativo tem de ser muito sensível. Fazer medidas com precisão em amostras antigas é ainda mais difícil porque estas amostras contêm um número menor de núcleos $^{14}C$. Apesar das dificuldades, a datação por radiocarbono tornou-se uma ferramenta valiosa na determinação da idade de artefatos arqueológicos, pinturas e outros objetos de idades que vão de 1000 a 50 000 anos.

Uma aplicação muito divulgada e de grande importância do método da datação por radiocarbono foi a determinação da idade do Santo Sudário de Turim. Em 1988, três laboratórios na Europa e nos Estados Unidos determinaram a idade do Santo Sudário a partir de amostras com menos de 50 mg. As medidas mostraram que o Santo Sudário deve datar de entre 1260 e 1390 d.C. Estas descobertas parecem indicar que o Santo Sudário não poderia ter sido a veste fúnebre de Jesus Cristo. Contudo, pesquisas recentes apresentaram novas provas sugerindo que essas descobertas seriam inválidas porque a análise de datação se baseou em materiais contaminantes introduzidos pelo restauro do Santo Sudário em anos anteriores. Parece que a controvérsia continuará por mais algum tempo e novas análises no Santo Sudário estão garantidas.

* Willard Frank Libby (1908-1980). Químico americano. Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1960 pelo seu trabalho na área da datação por radiocarbono.

**Tabela 13.3** Resumo da cinética de reações de ordem zero, de primeira e de segunda ordem

| Ordem | Lei de velocidade | Equação concentração-tempo | Tempo de meia-vida |
|---|---|---|---|
| 0 | Velocidade $= k$ | $[A]_t = -kt + [A]_0$ | $\frac{[A]_0}{2k}$ |
| 1 | Velocidade $= k[A]$ | $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ | $\frac{0{,}693}{k}$ |
| 2* | Velocidade $= k[A]^2$ | $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ | $\frac{1}{k[A]_0}$ |

* A $\longrightarrow$ produto.

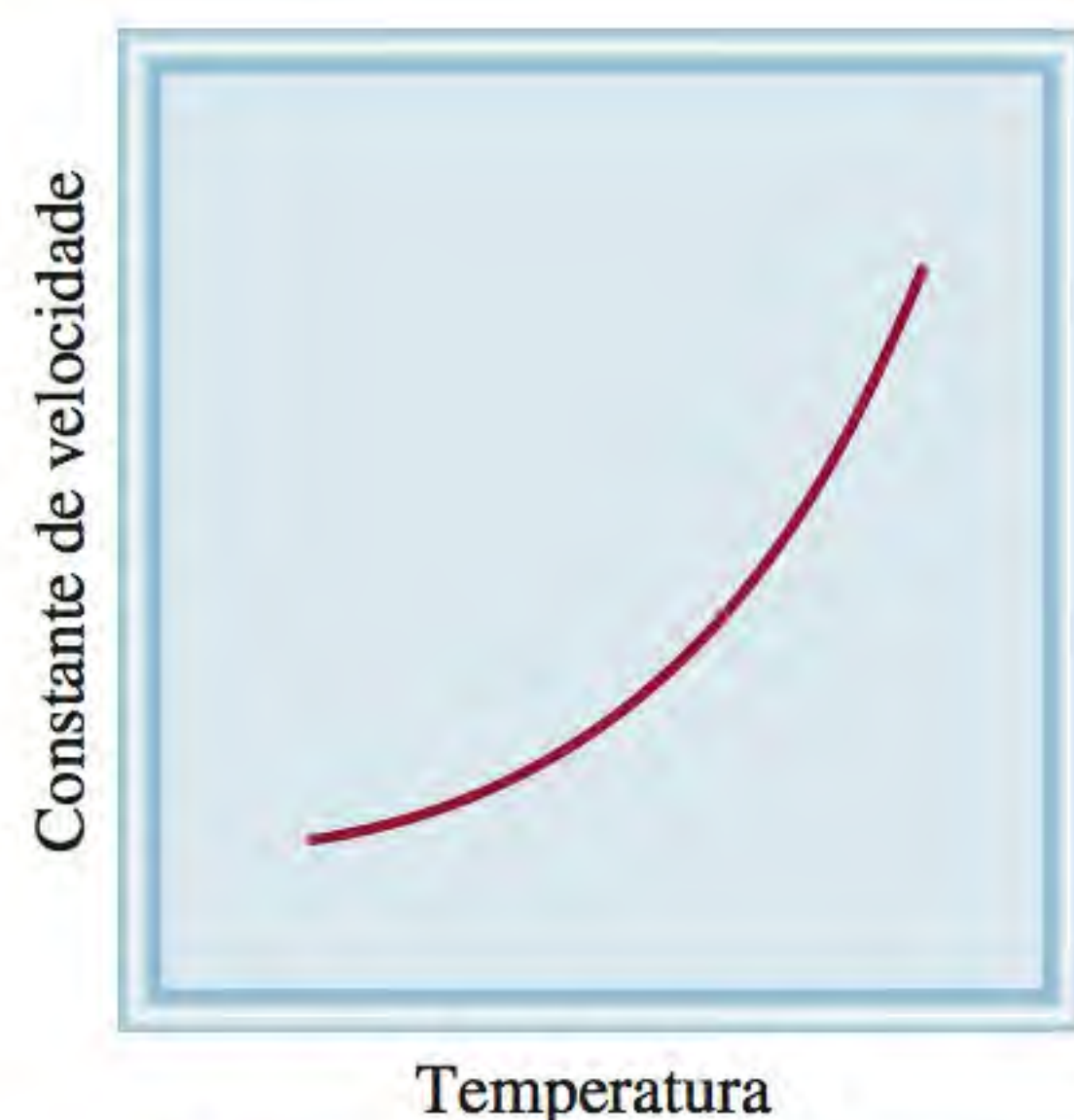
Constante de velocidade

Temperatura

**Figura 13.15** Dependência da constante de velocidade em relação à temperatura. Para a maioria das reações, as constantes de velocidade aumentam quando aumenta a temperatura.

## 13.4 Energia de ativação e dependência das constantes de velocidade em relação à temperatura

Com exceção de poucos casos, as velocidades de reação aumentam com o aumento da temperatura. Por exemplo, o tempo necessário para cozinhar um ovo é muito menor se a "reação" for realizada a 100°C (cerca de 10 minutos) do que a 80°C (cerca de 30 minutos). Por outro lado, manter alimentos a temperaturas abaixo de zero constitui uma maneira eficaz de preservá-los pois isso diminui a atividade das bactérias. A Figura 13.15 mostra uma curva típica da dependência da constante de velocidade de uma reação em relação à temperatura. Para explicar este comportamento, devemos ver como as reações se desencadeiam.

### Teoria das colisões da cinética química

A teoria cinética dos gases (p. 202) postula que as moléculas de um gás colidem frequentemente umas com as outras. Assim, é lógico admitir – e, em geral, é verdadeiro – que as reações químicas ocorrem como consequência de colisões entre as moléculas dos reagentes. Em termos da *teoria das colisões* da cinética química, então é de se esperar que a velocidade de reação seja diretamente proporcional ao número de colisões moleculares por segundo, ou à frequência das colisões moleculares:

$$\text{velocidade} \propto \frac{\text{número de colisões}}{\text{s}}$$

Esta relação simples explica a dependência da velocidade de reação em relação à concentração.

Considere a reação entre as moléculas A e as moléculas B para formar um determinado produto. Admita que cada molécula de produto é formada pela combinação direta de uma molécula A com uma molécula B. Se, por exemplo, duplicarmos a concentração de A, então o número de colisões A-B também deverá duplicar, uma vez que, em qualquer volume considerado, existirá o dobro de moléculas A que podem colidir com as moléculas B (Figura 13.16). Logicamente, a velocidade da reação deverá aumentar de um fator de 2. Do mesmo modo, a duplicação da concentração das moléculas B duplicará a velocidade da reação. Assim, representamos a lei de velocidade como

$$\text{velocidade} = k[\text{A}][\text{B}]$$

A reação é de primeira ordem relativamente a cada um dos reagentes e obedece a uma cinética de segunda ordem.

(a)

(b)

(c)

**Figura 13.16** Dependência do número de colisões em relação à concentração. Apenas são consideradas as colisões A-B, as quais podem levar à formação de produtos. (a) Há quatro possibilidades de colisão entre duas moléculas de A e duas moléculas de B. (b) Ao duplicar o número de qualquer tipo de moléculas (mas não de ambos os tipos), o número de colisões aumenta para oito. (c) Ao duplicar o número de moléculas A e o número de moléculas B, o número de colisões aumenta para 16. Em cada caso, a colisão entre uma esfera vermelha e um esfera cinza só pode ser contada uma vez.

Embora a teoria das colisões seja intuitivamente muito atrativa, a relação entre a velocidade de reação e a frequência de colisões moleculares é mais complexa do que o esperado. A implicação da teoria das colisões é que sempre que uma molécula A colide com uma molécula B, ocorre reação. Contudo, nem todas as colisões conduzem à formação de produtos. Cálculos feitos com base na teoria cinética dos gases mostram que, a pressões e temperaturas comuns (por exemplo, 1 atm e 298 K), ocorre cerca de $1 \times 10^{27}$ colisões binárias (colisões entre duas moléculas) por segundo no volume de 1 mL na fase gasosa. Nos líquidos, o número de colisões é ainda maior. Se cada colisão binária conduzisse à formação de produtos, então a maioria das reações ficaria concluída quase instantaneamente. Na prática, verificamos que as velocidades das reações diferem de várias ordens de grandeza. Isso significa que, em muitos casos, as colisões por si só não garantem que a reação ocorra.

Qualquer molécula em movimento possui energia cinética; assim, quanto mais rapidamente ela se mover, maior será a sua energia cinética. Mas uma molécula que se desloca a uma velocidade elevada não se fragmenta por si só. A fim de reagir, ela terá de colidir com outra molécula. Quando as moléculas colidem,

**Figura 13.17** Perfis de energia potencial para (a) uma reação exotérmica e (b) uma reação endotérmica. Estes gráficos mostram a variação da energia potencial do sistema à medida que os reagentes A e B vão sendo convertidos nos produtos C e D. O estado de transição é uma espécie bastante instável com uma energia potencial elevada. A energia de ativação para a reação direta é definida tanto em (a) como em (b). Note que os produtos C e D são mais estáveis do que os reagentes em (a) e menos estáveis em (b).

parte da sua energia cinética é convertida em energia vibracional. Se as energias cinéticas iniciais forem elevadas, então a vibração das moléculas que colidem será suficientemente forte para quebrar algumas ligações químicas. Esta quebra de ligações é o primeiro passo no sentido da formação do produto. Se a energia cinética inicial for pequena, a energia vibracional será insuficiente para quebrar as ligações químicas e as moléculas se afastarão intactas. Do ponto de vista energético, existe um valor mínimo de energia de colisão, abaixo do qual não pode haver reação. Na falta desta energia, as moléculas permanecem intactas e não resultam mudanças da colisão.

Animação
Energia de ativação

No âmbito da teoria das colisões, postula-se que, para que possam reagir, as moléculas que colidem têm de possuir uma energia cinética total igual ou superior à ***energia de ativação*** ($\mathbf{E}_a$), isto é, a *energia mínima necessária para que se inicie uma dada reação química*. Quando as moléculas colidem, elas formam um ***complexo ativado*** (também designado por ***estado de transição***), que é *uma espécie transitória formada pelas moléculas de reagente como resultado da colisão antes da formação do produto.*

A Figura 13.17 mostra dois perfis de energia potencial para a reação

$$A + B \longrightarrow AB^{\ddagger} \longrightarrow C + D$$

onde $AB^{\ddagger}$ denota um complexo ativado formado pela colisão entre A e B. A reação será acompanhada por uma liberação de calor se os produtos forem mais estáveis que os reagentes; neste caso, a reação será exotérmica [Figura 13.17(a)]. Pelo contrário, se os produtos forem menos estáveis que os reagentes, a mistura reacional absorverá calor a partir do meio circundante e a reação será endotérmica [Figura 13.17(b)]. Em ambos os casos, representa-se a energia potencial do sistema reacional em função do progresso da reação. Estas representações mostram, de modo qualitativo, a variação da energia potencial à medida que os reagentes são convertidos em produtos.

Podemos considerar a energia de ativação como uma barreira que impede as moléculas de menor energia de reagir. Uma vez que em uma reação comum o número de moléculas reagentes é muito grande, as velocidades e, consequentemente, as energias cinéticas das moléculas, variam muito. Em geral, apenas uma pequena fração das moléculas que colidem – as que se movem mais rapidamente – têm energia cinética suficiente para ultrapassar a energia de ativação. Apenas estas moléculas podem participar da reação. Agora o aumento da velocidade (ou da constante de velocidade) com o aumento da temperatura é explicado: as velocidades das moléculas obedecem às distribuições de Maxwell apresentadas na Figura 5.17. Compare as distribuições de velocidade a duas temperaturas diferentes. Como em temperaturas elevadas o número de moléculas de alta energia é maior, a velocidade de formação de produtos também é maior a temperaturas mais elevadas.

## Equação de Arrhenius

A dependência da constante de velocidade de uma reação relativamente à temperatura pode ser expressa pela seguinte equação, conhecida como *equação de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{13.11}$$

onde $E_a$ é a energia de ativação da reação (em kJ/mol), $R$ é a constante dos gases perfeitos (8,314 J/K · mol), $T$ é a temperatura absoluta e $e$ é a base dos logaritmos naturais (ver Apêndice 4). A quantidade $A$ é chamada de fator de frequência, que representa a frequência das colisões e pode ser considerado uma constante para um dado sistema reacional em uma ampla gama de temperaturas. A Equação (13.9) mostra que a constante de velocidade é diretamente proporcional a $A$ e, portanto, à frequência das colisões. Além disso, o sinal negativo associado ao expoente $E_a/RT$ implica uma diminuição da constante de velocidade com o aumento da energia de ativação e o aumento da constante de velocidade com o aumento da temperatura. Esta equação pode ser escrita de outro modo, aplicando logaritmos naturais a cada um dos membros:

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$

ou

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{13.12}$$

A Equação (13.12) pode ser reformulada como uma relação linear:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \tag{13.13}$$

$$\updownarrow \qquad \updownarrow \qquad \updownarrow \qquad \updownarrow$$

$$y \;=\; m \quad x \;+\; b$$

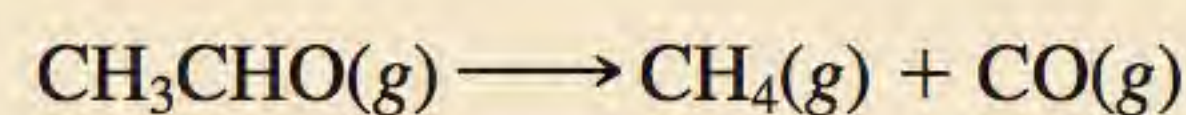
Assim, a representação de $\ln k$ em função de $1/T$ é uma linha reta cuja inclinação $m$ é igual a $-E_a/RT$ e cuja intersecção $b$ no eixo dos $y$ é $\ln A$.

O Exemplo 13.8 mostra o uso de um método gráfico para determinar a energia de ativação de uma reação.

$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$

## Exemplo 13.8

As constantes de velocidade para a decomposição do acetaldeído

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

foram medidas a cinco temperaturas. Os resultados são apresentados na tabela. Represente *ln k* em função de $1/T$ e determine a energia de ativação (em kJ/mol) para a reação. Note que a reação é de ordem "$\frac{3}{2}$" em relação a $CH_3CHO$, de modo que $k$ tem unidades de $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s$.

| $k$ ($1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s$) | $T$(K) |
|---|---|
| 0,011 | 700 |
| 0,035 | 730 |
| 0,105 | 760 |
| 0,343 | 790 |
| 0,789 | 810 |

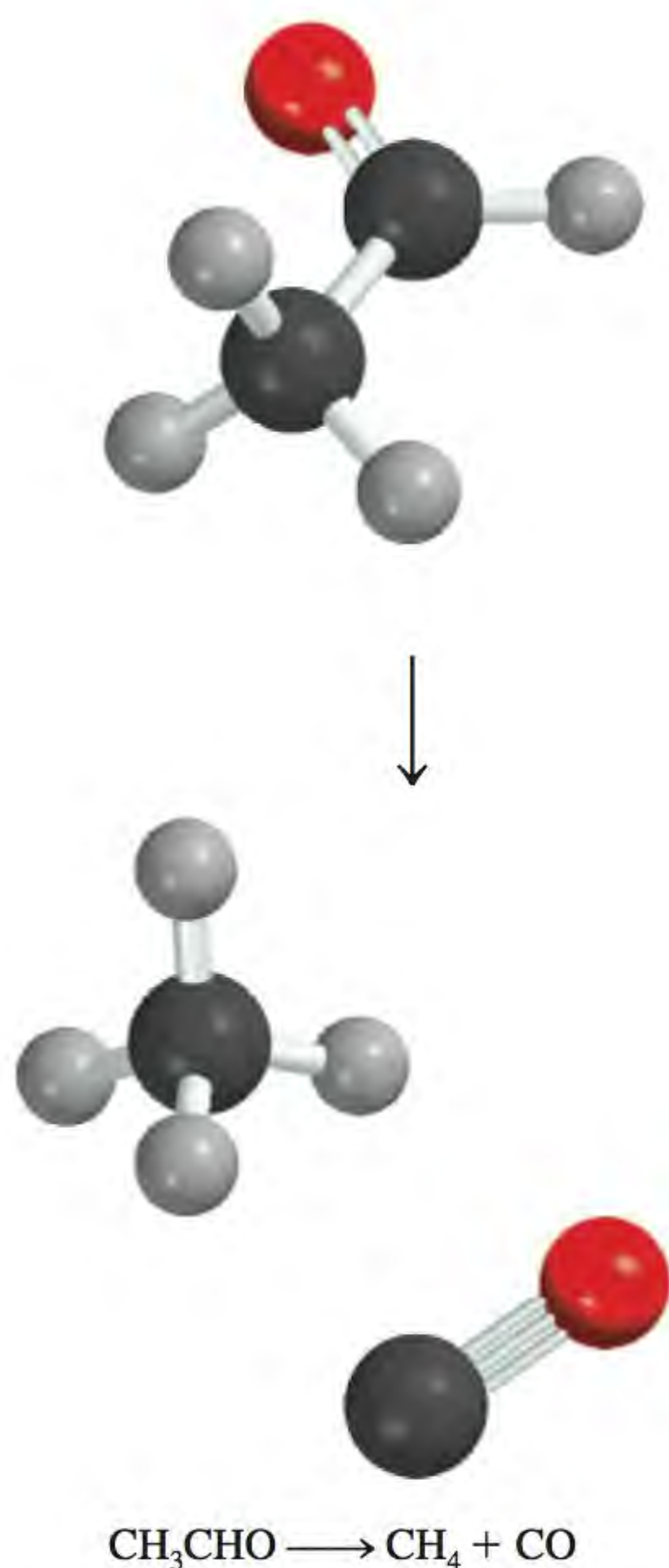
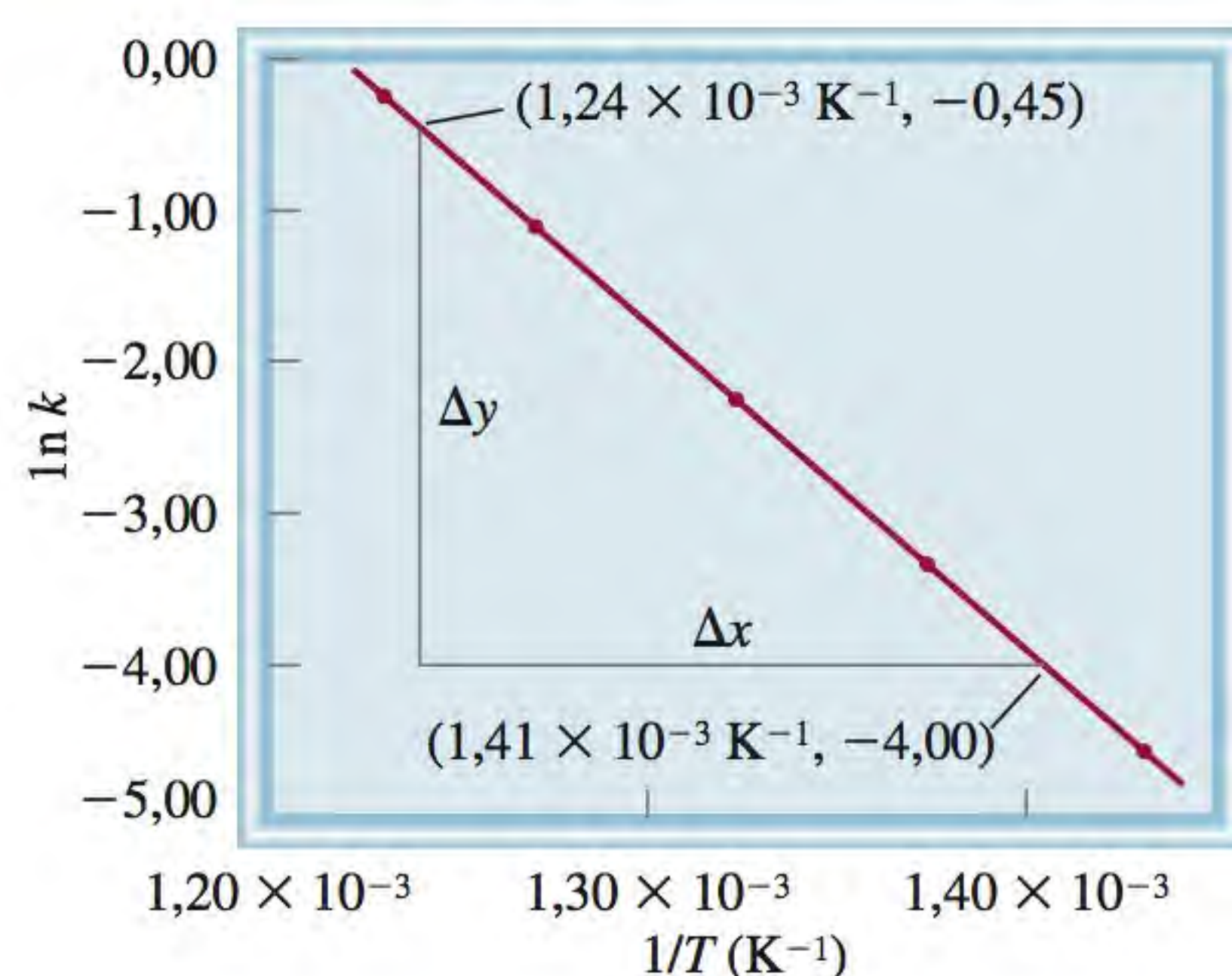



**Figura 13.18** Representação gráfica de ln $k$ em função de $1/T$. A inclinação da reta é igual a $-E_a/R$.

***Estratégia*** Considere a equação de Arrhenius escrita na forma de uma relação linear

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

A representação gráfica de *ln k* em função de $1/T$ ($y$ em função de $x$) será uma linha reta com uma inclinação igual a $-E_a/R$. Assim, a energia de ativação pode ser determinada a partir da inclinação da reta.

***Resolução*** A partir dos dados, obtém-se

| **ln $k$** | **$1/T$(K$^{-1}$)** |
|---|---|
| −4,51 | $1,43 \times 10^{-3}$ |
| −3,35 | $1,37 \times 10^{-3}$ |
| −2,254 | $1,32 \times 10^{-3}$ |
| −1,070 | $1,27 \times 10^{-3}$ |
| −0,237 | $1,23 \times 10^{-3}$ |

A representação gráfica destes resultados é apresentada na Figura 13.18. A inclinação da reta é calculada a partir das coordenadas de dois dos seus pontos:

$$\text{inclinação} = \frac{-4,00 - (-0,45)}{(1,41 - 1,24) \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}} = -2,09 \times 10^{4}\ \text{K}$$

A partir da forma linear da Equação (13.13), obtém-se

$$\text{inclinação} = -\frac{E_a}{R} = -2,09 \times 10^{4}\ \text{K}$$

$$\begin{aligned} E_a &= (8,314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(2,09 \times 10^{4}\ \text{K}) \\ &= 1,74 \times 10^{5}\ \text{J/mol} \\ &= 1,74 \times 10^{2}\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

***Verificação*** É importante notar que, embora a constante de velocidade tenha as unidades $1/M \cdot s$, a quantidade ln $k$ é adimensional (não é possível calcular o logaritmo de qualquer unidade).

Problema semelhante: 13.40.

***Exercício*** A constante de velocidade para a reação de segunda ordem de decomposição do óxido nitroso ($N_2O$) em nitrogênio molecular e oxigênio atômico foi medida a diferentes temperaturas:

| **$k$(1/$M \cdot$ s)** | **$t$(°C)** |
|---|---|
| $1,87 \times 10^{-3}$ | 600 |
| 0,0113 | 650 |
| 0,0569 | 700 |
| 0,244 | 750 |

Calcule graficamente a energia de ativação da reação.

Uma equação que relacione as constantes de velocidade $k_1$ e $k_2$ às temperaturas $T_1$ e $T_2$ pode ser utilizada para calcular a energia de ativação ou para estimar a constante de velocidade a outra temperatura, desde que seja conhecida a energia de ativação. A dedução desta equação é feita a partir da Equação (13.12):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Fazendo a subtração de $\ln k_2$ de $\ln k_1$, obtém-se

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right) \quad (13.14)$$

O Exemplo 13.9 ilustra o uso da equação que acabamos de derivar.

## Exemplo 13.9

A constante de velocidade de uma reação de primeira ordem é $3{,}46 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ a 298 K. Qual será a constante de velocidade a 350 K se a energia de ativação para a reação for de 50,2 kJ/mol?

***Estratégia*** A forma modificada da equação de Arrhenius relaciona os valores de duas constantes de velocidade obtidas a duas temperaturas diferentes [Equação (13.14)]. Certifique-se de que as unidades de $R$ e $E_a$ são coerentes.

***Resolução*** Os dados são

$$k_1 = 3{,}46 \times 10^{-2}\ s^{-1} \qquad k_2 = ?$$
$$T_1 = 298\ K \qquad T_2 = 350\ K$$

Substituindo na Equação (13.14), temos

$$\ln \frac{3{,}46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = \frac{50{,}2 \times 10^3\ J/mol}{8{,}314\ J/K \cdot mol}\left[\frac{298\ K - 350\ K}{(298\ K)(350\ K)}\right]$$

Expressamos $E_a$ em J/mol para ser coerente com as unidades de $R$. Resolvendo a equação, obtemos

$$\ln \frac{3{,}46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = -3{,}01$$
$$\frac{3{,}46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = e^{-3{,}01} = 0{,}0493$$
$$k_2 = 0{,}702\ s^{-1}$$

***Verificação*** A constante de velocidade deve ser mais elevada à temperatura mais alta, assim, a resposta é plausível.

Problema semelhante: 13.42.

***Exercício*** A constante de velocidade de primeira ordem para a reação do cloreto de metila ($CH_3Cl$) com a água para produzir metanol ($CH_3OH$) e ácido clorídrico (HCl) é $3{,}32 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ a 25°C. Calcule a constante de velocidade a 40°C, sabendo que a energia de ativação é 116 kJ/mol.

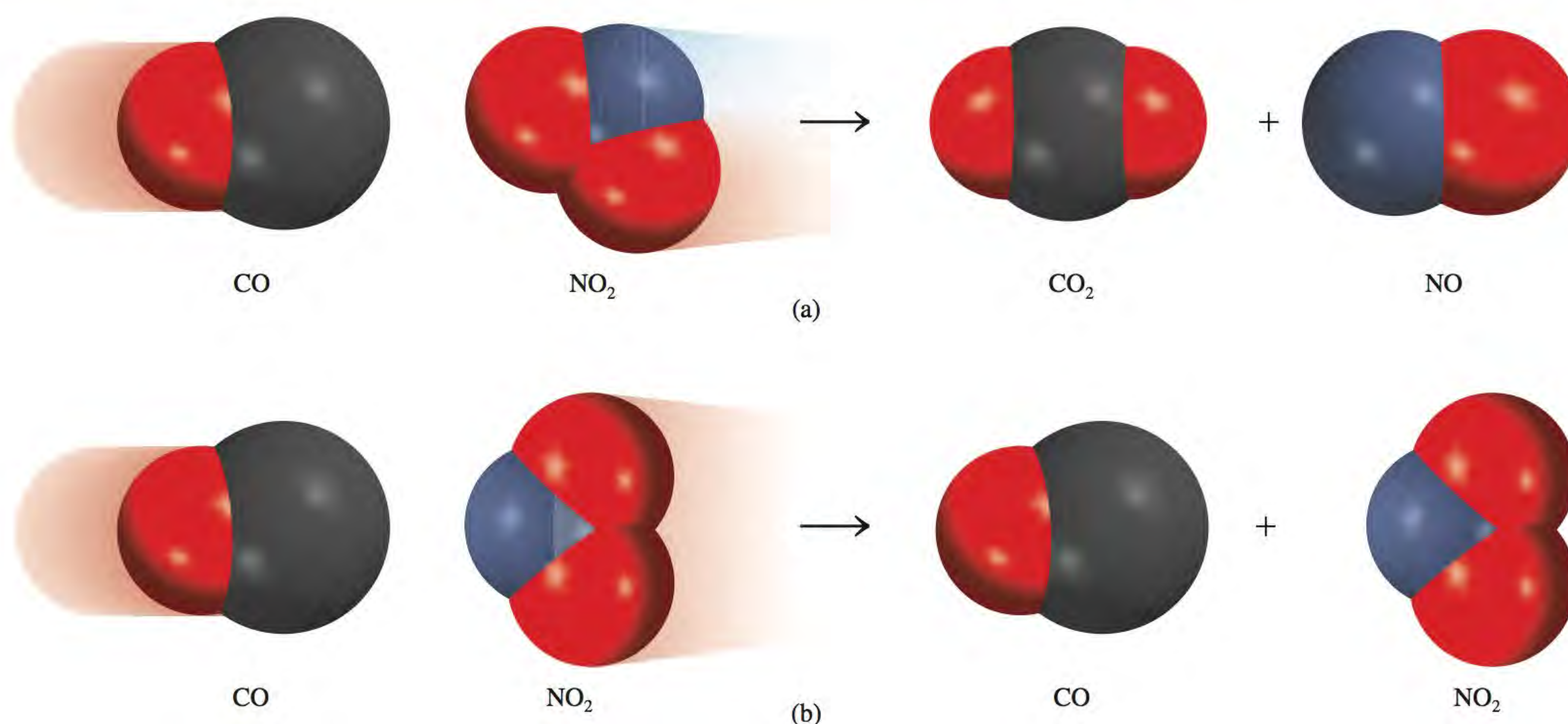



**Figura 13.19** As orientações das moléculas mostradas em (a) são efetivas e levarão provavelmente à formação de produtos. As orientações apresentadas em (b) não são efetivas e não haverá formação de produtos.

Para reações simples (por exemplo, reações entre espécies atômicas), podemos igualar o fator de frequência ($A$) da equação de Arrhenius à frequência de colisão entre as espécies reagentes. Para reações mais complexas, é necessário considerar um "fator de orientação", ou seja, a orientação relativa das moléculas reagentes. A reação entre monóxido de carbono (CO) e dióxido de nitrogênio ($NO_2$) para dar origem ao dióxido de carbono ($CO_2$) e ao óxido nítrico (NO) ilustra este aspecto:

Animação
Orientação da colisão

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Esta reação é mais favorável quando as moléculas reagentes se aproximam umas das outras de acordo com o que está representado na Figura 13.19(a). Caso contrário, haverá poucos (ou simplesmente não haverá) produtos formados [Figura 13.19(b)]. O tratamento quantitativo do fator de orientação é a modificação da Equação (13.11) da seguinte maneira:

$$k = pAe^{-E_a/RT}$$

onde $p$ é o fator de orientação. Este fator de orientação é uma grandeza sem unidades; o seu valor varia de 1 para as reações que envolvem átomos como $I + I \longrightarrow I_2$ até $10^{-6}$ ou inferior para as reações que envolvem moléculas.

### Revisão de conceitos

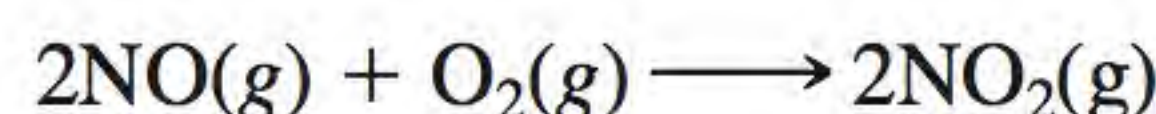
(a) O que você pode deduzir acerca da magnitude da energia de ativação de uma reação se a sua constante de velocidade se alterar de forma apreciável com uma pequena mudança na temperatura?

(b) Se ocorrer uma reação sempre que duas moléculas dos reagentes colidirem, o que você pode dizer acerca do fator de orientação e da energia de ativação da reação?

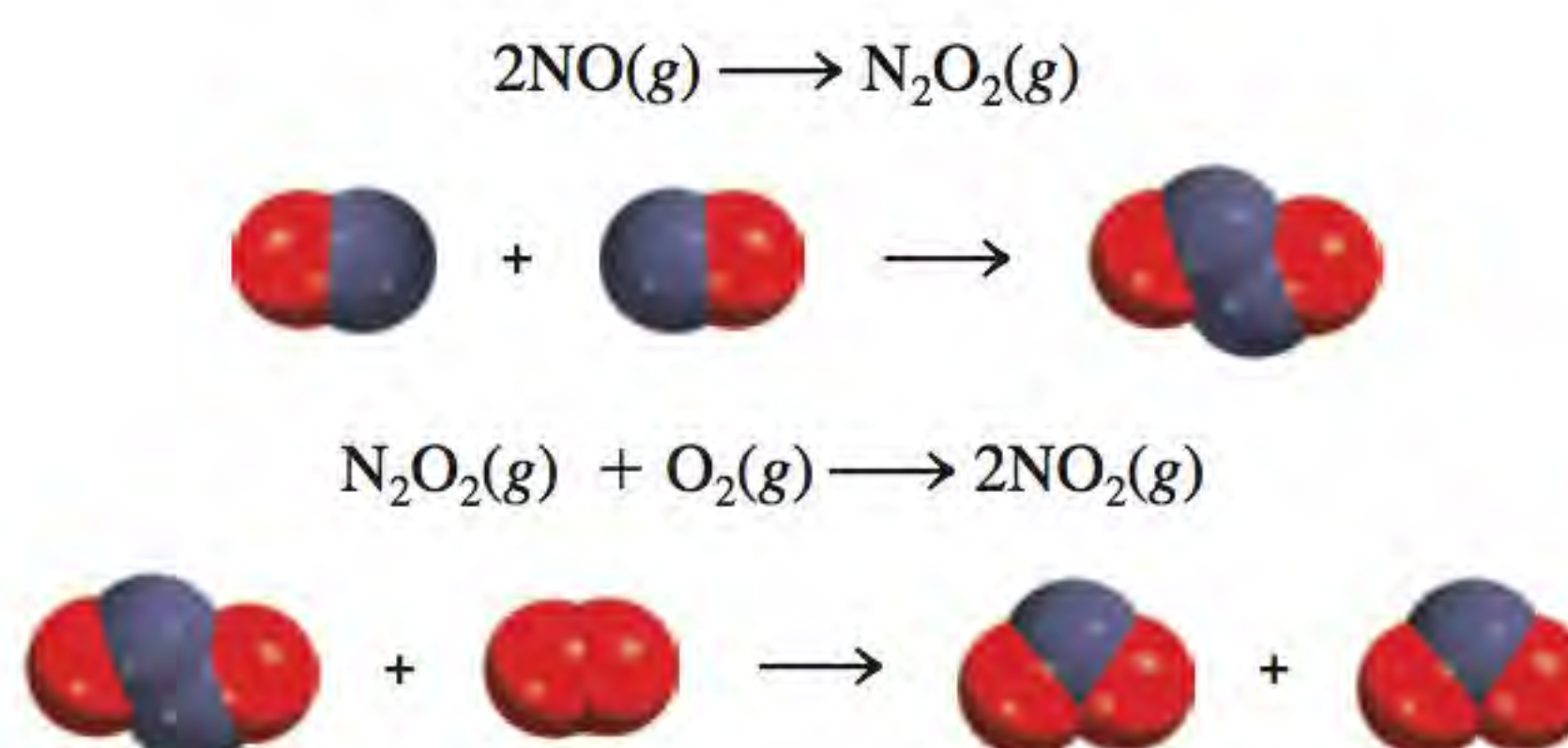
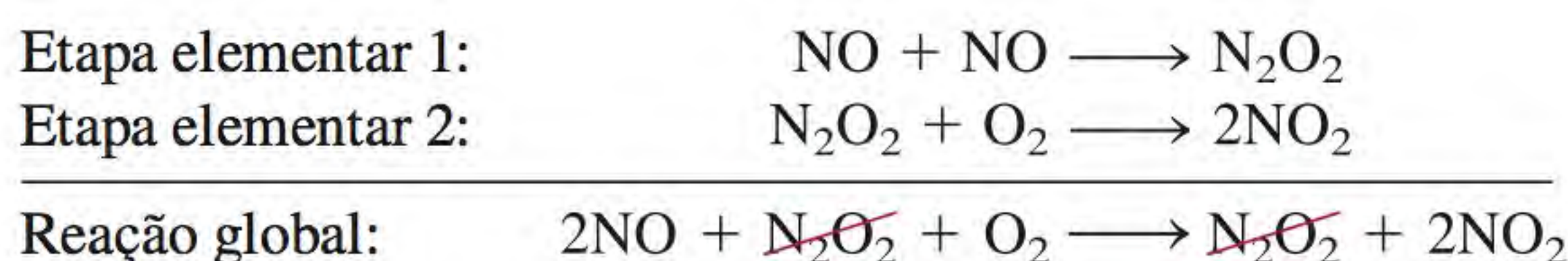
## 13.5 Mecanismos de reação

Como mencionado anteriormente, uma equação química global com estequiometria correta não nos dá muitas informações sobre o modo como se processa uma determinada reação química. Em muitos casos, essa equação é meramente a soma de um *conjunto de reações simples* chamadas *de* ***etapas elementares****, ou reações elementares, que representam o progresso da reação global em nível molecular*. Chama-se ***mecanismo de uma reação*** *a sequência de etapas elementares que conduzem à formação do produto.* O mecanismo de reação é comparável ao itinerário seguido durante uma viagem, enquanto a equação química global especifica apenas a origem e o destino da viagem.

Como exemplo de um mecanismo de reação, vamos considerar a reação entre o óxido de nitrogênio e o oxigênio:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Sabe-se que da colisão de duas moléculas de NO com uma molécula de $O_2$ não resulta diretamente a formação do produto, pois detecta-se a espécie $N_2O_2$ no decorrer da reação. Vamos supor que a reação se dá por meio de uma sequência de duas etapas elementares da seguinte forma:

$$2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$

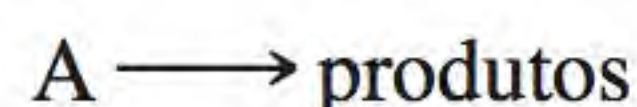
$$N_2O_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Na primeira etapa elementar, duas moléculas de NO colidem para formar uma molécula de $N_2O_2$. Em seguida ocorre a reação entre $N_2O_2$ e $O_2$, da qual resulta a formação de duas moléculas de $NO_2$. A equação química da reação representa a mudança global e é dada pela soma das equações que descrevem cada uma das etapas elementares:

A soma das etapas elementares tem de ser igual à equação global estequiométrica.

| | |
|---|---|
| Etapa elementar 1: | $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$ |
| Etapa elementar 2: | $N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ |
| Reação global: | $2NO + \cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow \cancel{N_2O_2} + 2NO_2$ |

Espécies como $N_2O_2$ são chamadas de ***intermediárias*** pois *aparecem no mecanismo da reação (isto é, nas etapas elementares), mas não aparecem na equação química global balanceada.* Lembre-se de que uma espécie intermediária é sempre formada em uma das etapas elementares iniciais e consumida posteriormente em outra etapa elementar.

A ***molecularidade de uma reação*** é *o número de moléculas que intervêm em uma etapa elementar*. Estas moléculas podem ser do mesmo tipo ou de tipos diferentes. As reações elementares discutidas anteriormente são exemplos de uma ***reação bimolecular***, *uma etapa elementar em que estão envolvidas duas moléculas*. Uma ***reação unimolecular*** *é uma etapa elementar na qual participa apenas uma molécula de reagente*. A conversão do ciclopropano em propeno, discutida no Exemplo 13.4, é uma reação deste tipo. São conhecidas poucas reações ***trimoleculares***, *reações que envolvem a participação de três moléculas em uma etapa elementar*, em virtude de um encontro simultâneo de três moléculas ser muito menos provável do que uma colisão bimolecular.

## Leis de velocidade e etapas elementares

O conhecimento das etapas elementares de uma reação permite deduzir a sua lei de velocidade. Suponha a seguinte reação elementar:

$$A \longrightarrow \text{produtos}$$

Uma vez que está presente apenas uma molécula, esta reação é unimolecular. Logo, quanto maior for o número de moléculas A presentes, mais rápida será a formação do produto. Assim, a velocidade de uma reação unimolecular é diretamente proporcional à concentração de A, ou seja, é de primeira ordem em relação a A:

$$\text{velocidade} = k[A]$$

Para uma reação elementar bimolecular envolvendo as moléculas A e B

$$A + B \longrightarrow \text{produto}$$

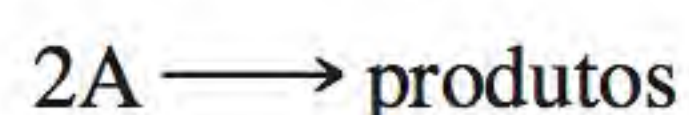
a velocidade de formação do produto depende da frequência das colisões entre A e B, a qual, por sua vez, depende das respectivas concentrações. Podemos então escrever a velocidade como

$$\text{velocidade} = k[A][B]$$

Do mesmo modo, para uma reação elementar bimolecular do tipo

$$A + A \longrightarrow \text{produtos}$$

ou

$$2A \longrightarrow \text{produtos}$$

a velocidade é escrita do seguinte modo

$$\text{velocidade} = k[A]^2$$

Repare que a lei de velocidade pode ser diretamente escrita a partir dos coeficientes de uma etapa elementar.

Os exemplos anteriores mostram que, em uma reação elementar, a ordem da reação para cada um dos reagentes coincide com o coeficiente estequiométrico desse reagente na equação química que descreve essa etapa. Em geral, a simples observação da equação global balanceada não é suficiente para concluir se a reação ocorre conforme a equação sugere ou por meio de uma sequência de reações elementares. Só experimentalmente é possível determinar esta informação.

Para uma reação que tem mais de uma etapa elementar, a lei de velocidade para o processo global é dada pela ***etapa determinante da velocidade***, que é a *etapa mais lenta da sequência de etapas que conduz à formação de produtos*.

Uma analogia interessante é entre a etapa determinante da velocidade de reação e o fluxo de trânsito em uma rua estreita. Admitindo que não pode haver ultrapassagens, a velocidade com a qual os automóveis se deslocam é determinada pelo automóvel mais lento.

Os estudos experimentais de mecanismos de reação começam com a coleta de dados (medição de velocidades). Em seguida, esses dados são analisados a fim de determinar a constante de velocidade e a ordem de reação, o que permite escrever a lei de velocidade. Por fim, procura-se um mecanismo plausível para a reação em termos de uma sequência de etapas elementares (Figura 13.20). Estas etapas elementares têm de satisfazer duas condições:

- A soma das etapas elementares tem de reproduzir a equação global balanceada da reação.
- A lei de velocidade correspondente à etapa determinante da velocidade da reação deve ser idêntica à lei de velocidade determinada experimentalmente.

Note que se o esquema reacional proposto envolver espécies intermediárias formadas em uma ou mais etapas elementares, esses intermediários deverão ser detectáveis experimentalmente.

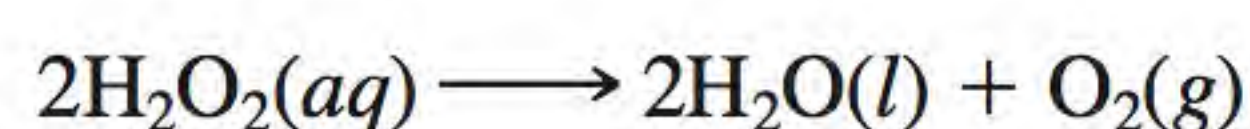
**Figura 13.20** Sequência de etapas no estudo do mecanismo de uma reação.

Medidas da velocidade da reação → Formulação da lei da velocidade → Formulação de um mecanismo de reação razoável

A decomposição do peróxido de hidrogênio e a formação do iodeto de hidrogênio a partir do hidrogênio e do iodo moleculares esclarecem os mecanismos de reação pelo estudo experimental.

## Decomposição do peróxido de hidrogênio

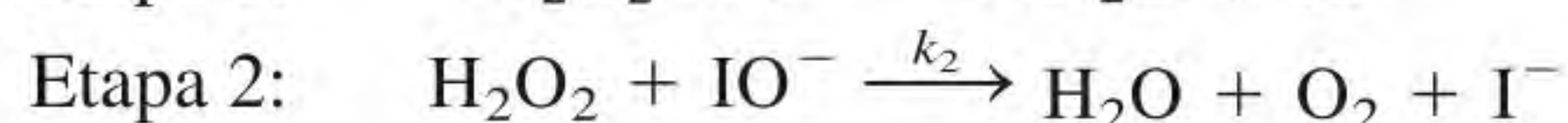
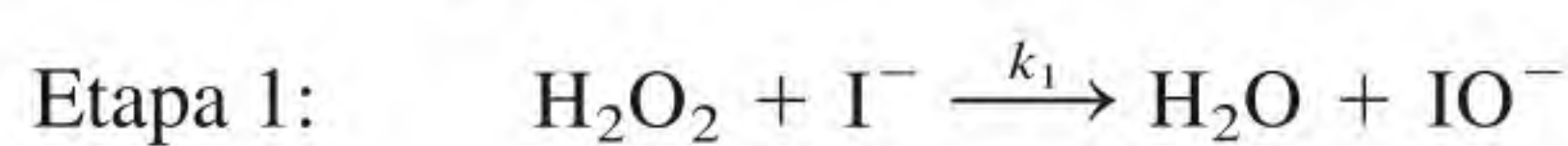
A decomposição do peróxido de hidrogênio é facilitada pela presença de íons iodeto (Figura 13.21). A reação global é descrita por:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

A lei de velocidade determinada experimentalmente é dada por

$$\text{velocidade} = k[H_2O_2][I^-]$$

Assim, a reação é de primeira ordem em relação tanto a $H_2O_2$ quanto a $I^-$.

Verifica-se que a decomposição de $H_2O_2$ não ocorre em uma única etapa elementar correspondente à equação global. Se tal acontecesse, a reação seria de segunda ordem relativamente a $H_2O_2$ (como resultado da colisão de duas moléculas de $H_2O_2$). Além disso, o íon $I^-$, que não aparece na equação global da reação, surge na expressão da lei de velocidade. Como conciliar estes dois fatos? Podemos reproduzir a lei de velocidade obtida experimentalmente ao supor que a reação ocorre em duas etapas elementares, sendo cada uma delas bimolecular:

$$\text{Etapa 1:} \quad H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$$
$$\text{Etapa 2:} \quad H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + I^-$$

Se supusermos ainda que a primeira etapa é a etapa determinante da velocidade da reação, então a velocidade da reação global é ditada apenas pela primeira etapa:

$$\text{velocidade} = k[H_2O_2][I^-]$$

sendo $k_1 = k$. Note que o íon $IO^-$ é um intermediário, uma vez que não aparece na equação global. Embora o íon $I^-$ também não apareça na equação global, ele difere do $IO^-$ pelo fato de estar presente na mistura reacional tanto no início como no final da reação. A função do íon $I^-$ é acelerar a reação – ele atua como um *catalisador*. Discutiremos a catálise na Seção 13.6. A Figura 13.22 mostra o perfil de energia potencial para uma reação do tipo da decomposição de $H_2O_2$. Observamos que a primeira etapa, que é a determinante da velocidade da reação, tem uma energia de ativação superior à da segunda etapa. O intermediário, embora suficientemente estável para ser observado, reage rapidamente para formar os produtos.

**Figura 13.21** A decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada pelo íon iodeto. Algumas gotas de sabão líquido foram adicionadas à solução para evidenciar a liberação do oxigênio. (Alguns íons iodeto são oxidados a iodo molecular que, posteriormente, reage com os íons iodeto para formar o íon castanho tri-iodeto, $I_3^-$).

Intermediário
$E_a$ (Etapa 1)
$E'_a$ (Etapa 2)
R
P
Energia potencial
Progresso da reação

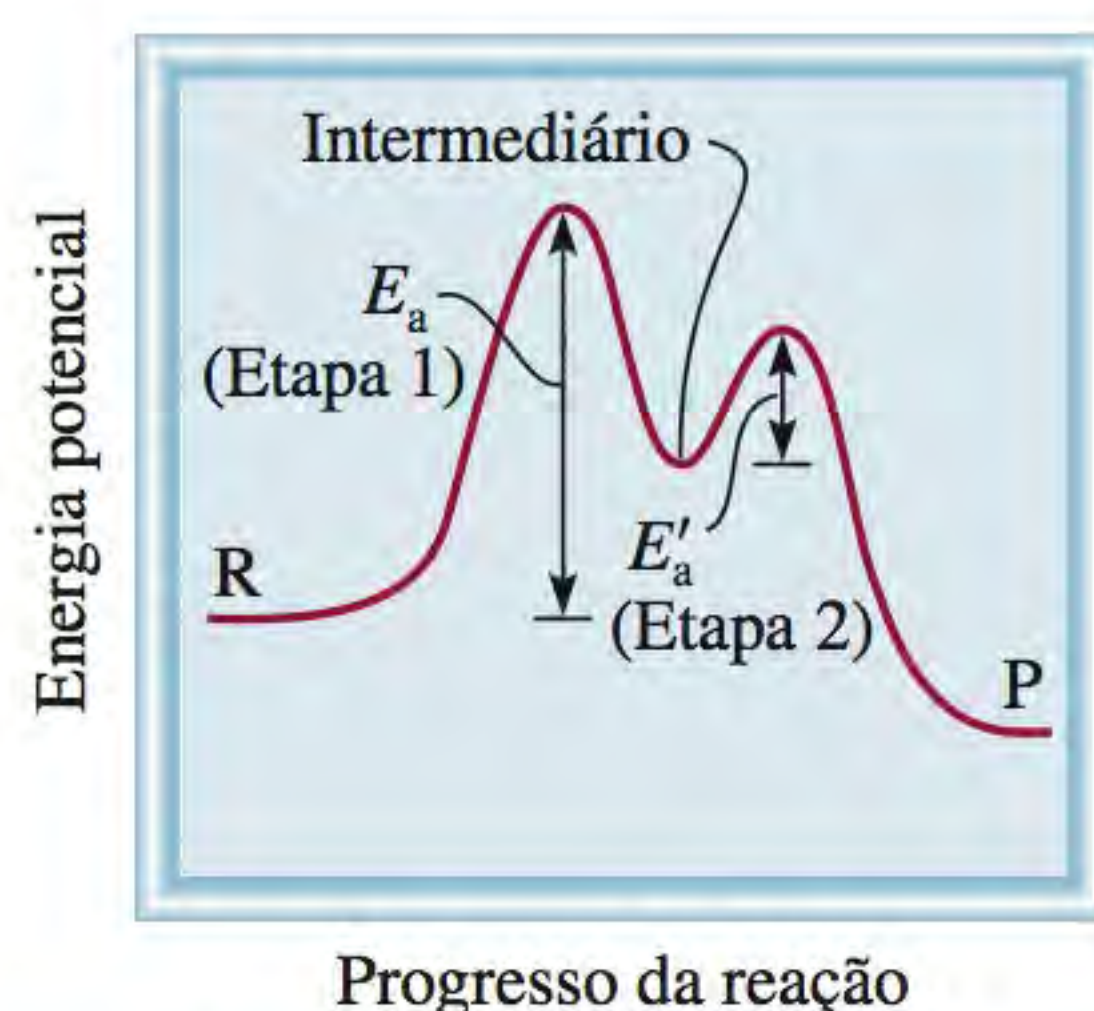



**Figura 13.22** Perfil de energia potencial para uma reação que ocorre em duas etapas, sendo a primeira a etapa determinante da velocidade. R e P representam os reagentes e os produtos, respectivamente.

## Formação do iodeto de hidrogênio

São muito comuns os mecanismos de reação que envolvem pelo menos duas etapas elementares, sendo a primeira muito rápida tanto no sentido direto como no inverso em comparação com a segunda etapa. A reação entre o hidrogênio e o iodo moleculares, para dar origem ao iodeto de hidrogênio, é um exemplo deste tipo de mecanismo:

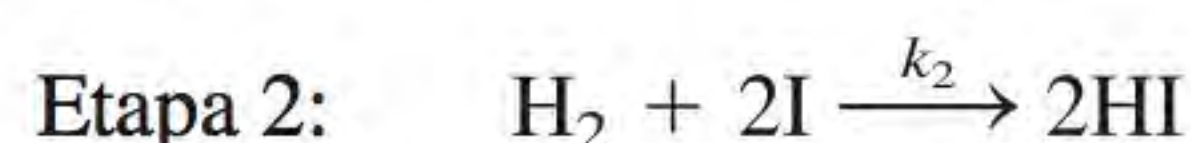
$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

A lei de velocidade determinada experimentalmente é

$$\text{velocidade} = k[H_2][I_2]$$

Durante muitos anos, pensou-se que a reação ocorreria tal como está escrita; ou seja, que seria uma reação bimolecular, envolvendo uma molécula de hidrogênio e uma molécula de iodo, conforme apresentado na página 598. Contudo, nos anos 1960 descobriu-se que o mecanismo real era mais complexo do que o indicado anteriormente. Foi então proposto um mecanismo em duas etapas:

$$\text{Etapa 1:} \quad I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$$

$$\text{Etapa 2:} \quad H_2 + 2I \xrightarrow{k_2} 2HI$$

onde $k_1$, $k_{-1}$ e $k_2$ são as constantes de velocidade para cada uma das reações. Os átomos de I são as espécies intermediárias nesta reação.

No início da reação, estão presentes poucos átomos de I. Mas, à medida que as moléculas de $I_2$ se dissociam, a concentração de $I_2$ diminui enquanto a de I aumenta. Portanto, a velocidade direta na primeira etapa diminui e a velocidade da reação no sentido inverso aumenta. As duas velocidades tornam-se rapidamente iguais, estabelecendo-se um equilíbrio químico. O estado de equilíbrio é atingido antes que se dê uma reação significativa com o hidrogênio e persiste durante toda a reação, pois as reações elementares da primeira etapa são muito mais rápidas do que a da segunda etapa.

Em condições de equilíbrio para a etapa 1, a velocidade da reação direta é igual à da reação inversa; ou seja,

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2$$

ou

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2]$$

A velocidade da reação é ditada pela etapa lenta, a qual é determinante da velocidade, que, neste caso, é a etapa 2:

$$\text{velocidade} = k_2[H_2][I]^2$$

Substituindo a expressão para $[I]^2$ na lei de velocidade, obtém-se

$$\text{velocidade} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2]$$

$$= k[H_2][I_2]$$

onde $k = k_1 k_2/k_{-1}$. Este mecanismo em duas etapas representa a lei de velocidade correta para a reação. Esta concordância, em conjunto com o fato de os átomos do intermediário I serem detectáveis, é um forte indício para considerar que este é o mecanismo correto.

Por último, salientamos que nem todas as reações possuem apenas uma única etapa determinante da velocidade global. É possível que uma reação possua duas etapas lentas com velocidades comparáveis. Em geral, a análise cinética deste tipo de reações é mais complexa.

No Exemplo 13.10 estuda-se o mecanismo de uma reação relativamente simples.

$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

O equilíbrio químico será apresentado no Capítulo 14.

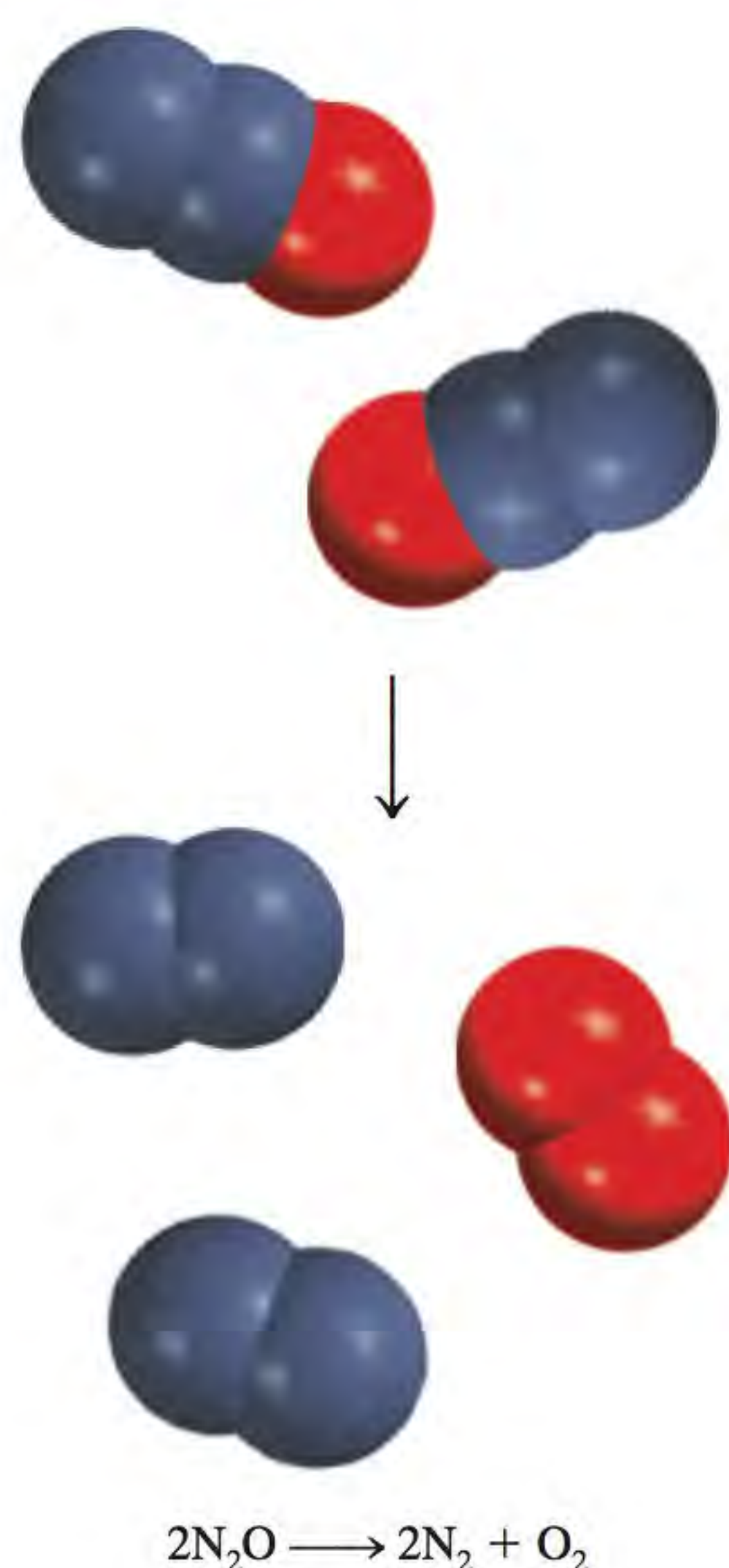
## Exemplo 13.10

Pensa-se que a decomposição em fase gasosa do óxido nitroso ($N_2O$) ocorra por meio das duas etapas elementares seguintes:

$$\text{Etapa 1:} \quad N_2O \xrightarrow{k_1} N_2 + O$$

$$\text{Etapa 2:} \quad N_2O + O \xrightarrow{k_2} N_2 + O_2$$

(*Continua*)

$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$

(*Continuação*)

A lei de velocidade encontrada experimentalmente é velocidade = $k[N_2O]$. (a) Escreva a equação que descreve a reação global. (b) Indique as espécies intermediárias. (c) O que se pode afirmar acerca das velocidades relativas das etapas 1 e 2?

***Estratégia*** (a) Uma vez que a reação global pode ser decomposta em etapas elementares, o conhecimento destas permite escrever a reação global. (b) Quais são as características de uma espécie intermediária? Esta espécie aparece na reação global? (c) Como é definida a etapa elementar que será determinante da velocidade da reação? Como o conhecimento da etapa determinante da velocidade da reação ajuda na formulação da lei de velocidade da reação?

***Resolução*** (a) Adicionando as equações correspondentes às etapas 1 e 2, obtém-se a reação global

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

(b) O átomo de O é um intermediário, pois é produzido na primeira etapa elementar e não aparece na equação global.

(c) Se supusermos que a etapa 1 é a determinante da velocidade da reação, então a velocidade da reação global é dada por

$$\text{velocidade} = k_1[N_2O]$$

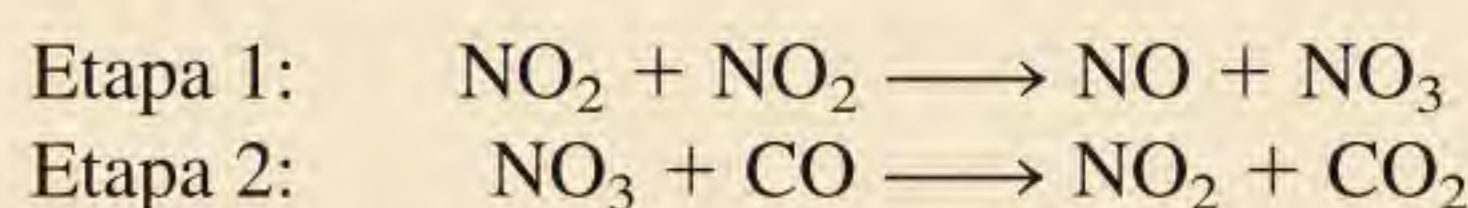
e $k = k_1$.

***Verificação*** Há dois critérios que devem ser respeitados para que o mecanismo proposto para uma reação seja plausível. (1) As etapas individuais (etapas elementares) devem ser a soma da reação global corrigida. (2) A etapa determinante da velocidade (a etapa lenta) deve ter a mesma lei de velocidade que a lei de velocidade determinada experimentalmente.

Problema semelhante: 13.55.

***Exercício*** Acredita-se que a reação entre $NO_2$ e CO para dar origem a NO e $CO_2$ ocorra por meio de duas etapas:

Etapa 1: $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$

Etapa 2: $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$

A lei de velocidade determinada experimentalmente é velocidade = $k[NO_2]^2$ (a) Escreva a equação que descreve a reação global. (b) Indique as espécies intermediárias. (c) O que se pode afirmar acerca das velocidades relativas das etapas 1 e 2?

### Revisão de conceitos

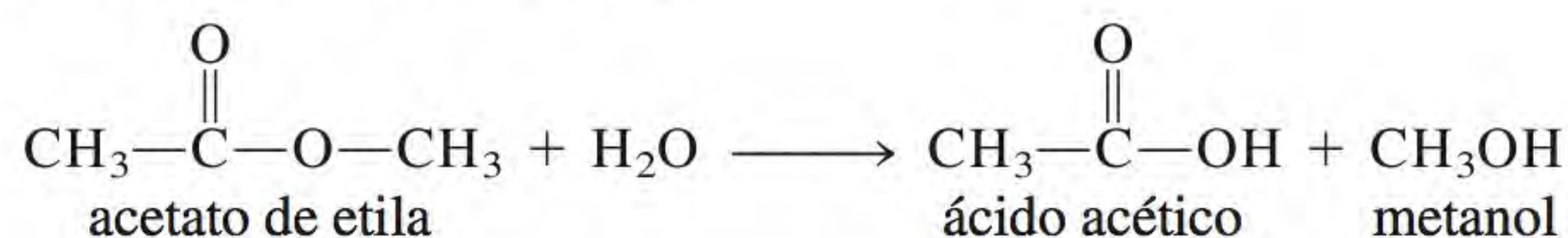
A lei de velocidade da reação $H_2 + 2IBr \longrightarrow I_2 + 2HBr$ é velocidade = $k[H_2][IBr]$. Dado que HI é uma espécie intermediária, escreva um mecanismo em duas etapas para a reação.

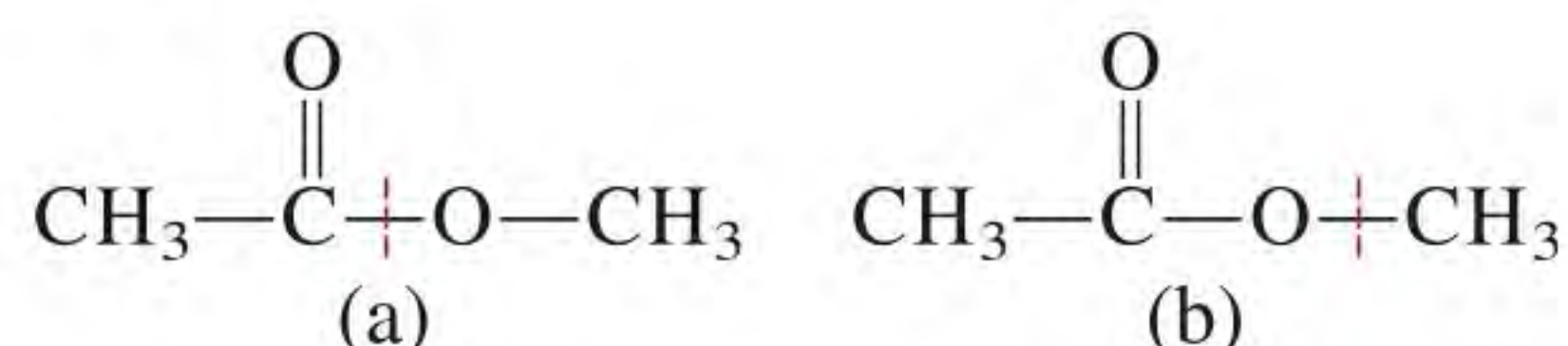
## Suporte experimental para os mecanismos de reação

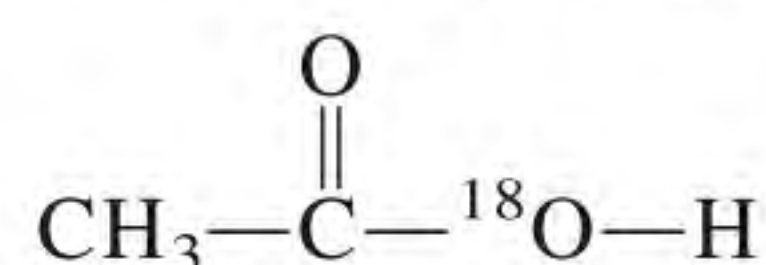
Como verificar se um determinado mecanismo proposto para uma reação é o correto? No caso da decomposição do peróxido de hidrogênio, podemos utilizar meios espectroscópicos para tentar detectar a presença de íons $IO^-$. A presença destes íons deverá ser uma confirmação do mecanismo reacional proposto. De modo análogo, no caso da reação de formação do iodeto de hidrogênio, a detecção de átomos de iodo deverá confirmar o mecanismo em duas etapas. Por exemplo, sabe-se que o $I_2$ se dissocia em átomos quando irradiado com luz visível. Assim, é possível prever que a velocidade de formação de HI a partir de $H_2$ e $I_2$ aumenta à medida que au-

menta a intensidade da luz, uma vez que isso levaria a um aumento da concentração de átomos de I. De fato, é exatamente isso o que acontece experimentalmente.

Em outro caso, os químicos pretendiam saber qual das ligações C—O é quebrada durante a reação entre o acetato de metila e a água a fim de compreender melhor o mecanismo da reação.

$$\underset{\text{acetato de etila}}{CH_3{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_3} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{metanol}}{CH_3OH}$$

As duas possibilidades são

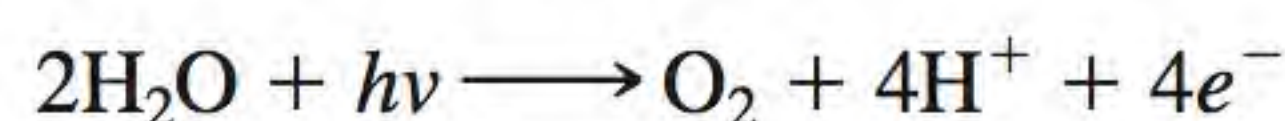
$$\underset{(a)}{CH_3{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{+}O{-}CH_3} \qquad \underset{(b)}{CH_3{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{-}O{+}CH_3}$$

Para distinguir entre (a) e (b), os químicos utilizaram água contendo o isótopo oxigênio-18 em vez da água comum (que contém o isótopo oxigênio-16). Quando foi utilizada a molécula da água contendo o oxigênio-18, apenas a molécula de ácido acético formada continha o isótopo oxigênio-18.

$$CH_3{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{-}{}^{18}O{-}H$$

Isso significa que a reação deve ter ocorrido por meio da quebra da ligação prevista pelo esquema (a), pois se o produto fosse formado pela alternativa (b), ele manteria ambos os seus átomos de oxigênio.

Considere outro exemplo, a fotossíntese, o processo pelo qual as plantas verdes produzem glicose a partir de dióxido de carbono e água.

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

A dúvida que surgiu muito cedo nos estudos da fotossíntese era se o oxigênio molecular derivava da água, do dióxido de carbono ou de ambos. O uso da água contendo o isótopo oxigênio-18 permitiu demonstrar que o oxigênio liberado provinha unicamente da água e não do dióxido de carbono, pois o $O_2$ formado continha apenas isótopos $^{18}O$. Este resultado confirma o mecanismo segundo o qual as moléculas de água são "partidas" pela luz:

$$2H_2O + h\nu \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

onde $h\nu$ representa a energia de um fóton. Os prótons e os elétrons resultantes desta reação podem ser usados para promover reações desfavoráveis do ponto de vista energético, mas necessárias ao desenvolvimento e crescimento da planta.

Estes exemplos dão uma noção de como os químicos têm de ser engenhosos no estudo de mecanismos de reação. No entanto, para reações complexas, é praticamente impossível provar que um dado mecanismo é o único possível.

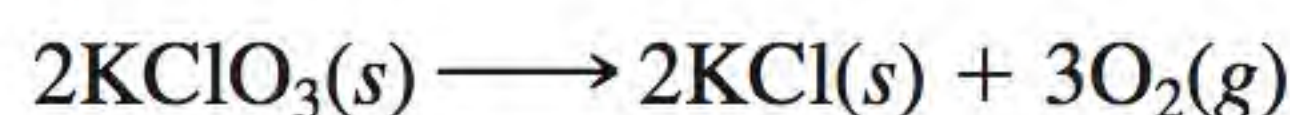
## 13.6 Catálise

Quando estudamos a decomposição do peróxido de hidrogênio, vimos que a velocidade da reação dependia da concentração de íons iodeto, apesar de o $I^-$ não aparecer na equação global. Salientamos então que o $I^-$ atua como um catalisador nesta reação. Um ***catalisador*** *é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação ao baixar a energia de ativação.* Ele faz isso ao fornecer uma via alternativa para a reação. O catalisador pode reagir e formar um intermediário com o reagente, mas é regenerado em uma etapa subsequente e assim não é consumido na reação.

Animação
Catálise

Um aumento de temperatura aumenta também a velocidade da reação. No entanto, os produtos de reação, quando formados a temperaturas elevadas, podem sofrer outras reações, reduzindo assim o rendimento da reação desejada.

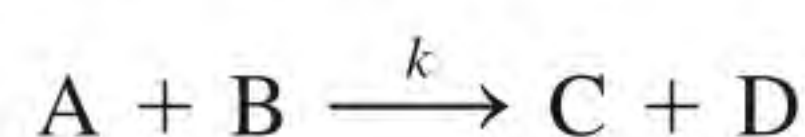
Na preparação laboratorial do oxigênio molecular, aquece-se uma amostra de clorato de potássio conforme mostrado na Figura 4.13(b). A reação é descrita por:

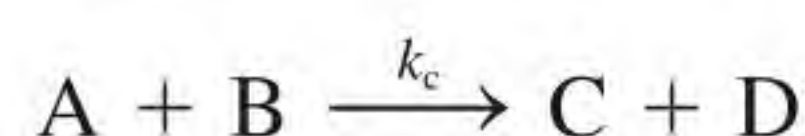
$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Na ausência de catalisador, esta decomposição térmica é muito lenta. A velocidade de decomposição do clorato de potássio pode ser aumentada drasticamente pela adição de uma pequena quantidade de dióxido de manganês (IV) ($MnO_2$), um pó preto que funciona como catalisador. Todo o $MnO_2$ pode ser recuperado no final da reação, do mesmo modo que, após a decomposição da água oxigenada, o número de íons de $I^-$ em solução permanece igual ao número inicial.

Retomando a analogia entre o tráfego e a cinética química, a adição de um catalisador pode ser comparada com a construção de um túnel através de uma montanha a fim de ligar duas cidades que anteriormente estavam ligadas por uma estrada sinuosa ao longo da montanha.

Um catalisador acelera uma reação ao proporcionar um conjunto de etapas elementares mais favoráveis do ponto de vista cinético em alternativa às etapas que ocorrem na sua ausência. Sabemos a partir da Equação (13.11) que a constante de velocidade $k$ (e, portanto, a velocidade) de uma reação depende do fator de frequência $A$ e da energia de ativação $E_a$ – quanto maior $A$ ou menor $E_a$, maior será a velocidade da reação. Em muitos casos, o catalisador aumenta a velocidade por meio de uma diminuição da energia de ativação da reação.

Suponhamos que a reação seguinte possui uma determinada constante de velocidade $k$ e uma energia de ativação $E_a$.

$$A + B \xrightarrow{k} C + D$$

No entanto, na presença de um catalisador, a constante de velocidade é $k_c$ (chamada de *constante de velocidade catalítica*):

$$A + B \xrightarrow{k_c} C + D$$

Pela definição de catalisador,

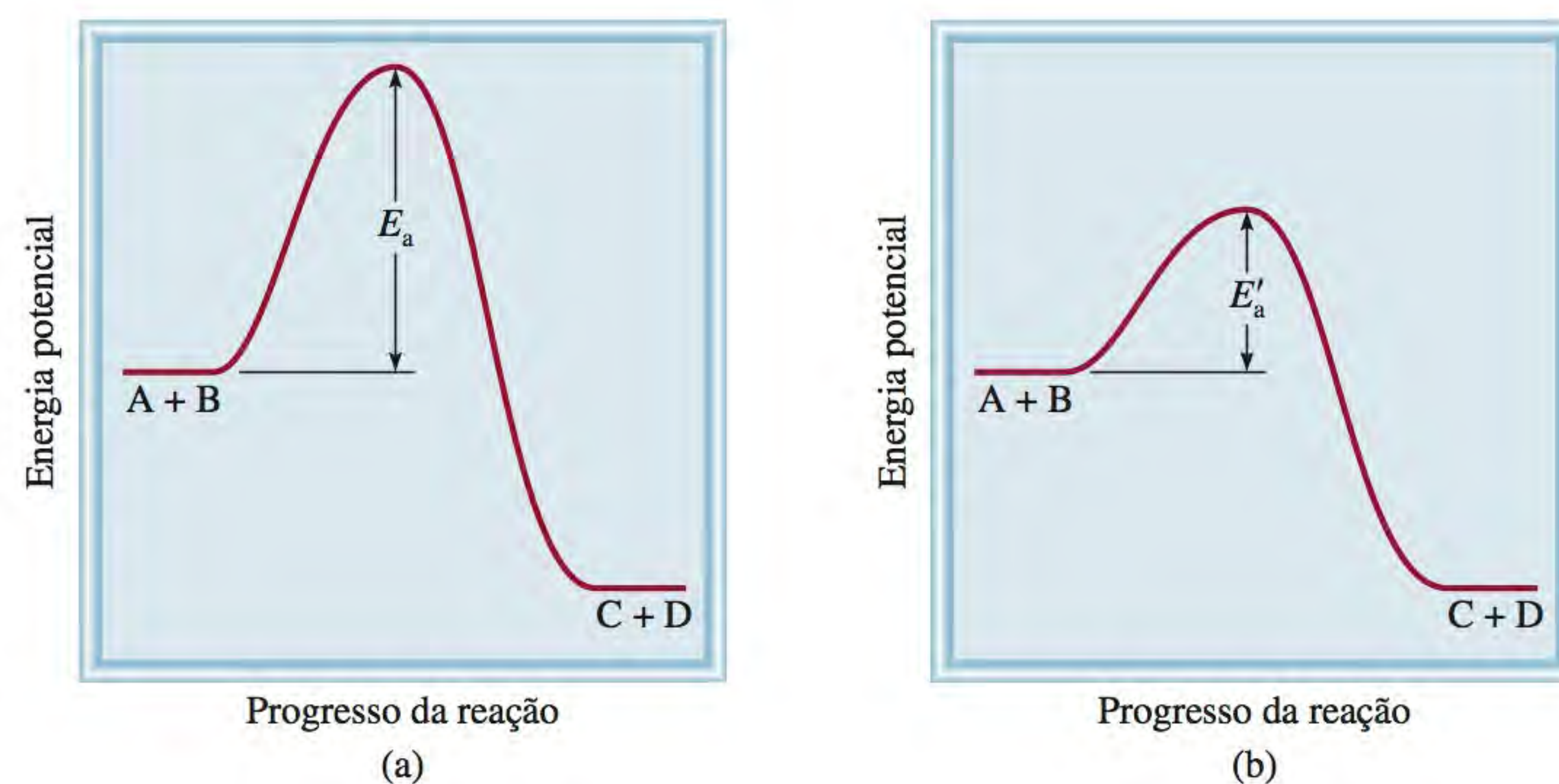
$$\text{velocidade}_{\text{reação catalisada}} > \text{velocidade}_{\text{reação não catalisada}}$$

Um catalisador baixa a energia de ativação tanto da reação direta como da reação inversa.

A Figura 13.23 mostra os perfis de energia potencial para ambas as reações. Note que as energias totais dos reagentes (A e B) e dos produtos (C e D) não são afetadas pela presença do catalisador; a única diferença entre os dois perfis é a diminuição da energia de ativação de $E_a$ para $E'_a$. Como a energia de ativação para a reação inversa também sofre uma diminuição, o catalisador aumenta na mesma quantidade as velocidades das reações direta e inversa.

Há três tipos genéricos de catálise, dependendo da natureza da espécie que causa o aumento da velocidade: catálise heterogênea, catálise homogênea e catálise enzimática.

**Figura 13.23** Comparação dos valores das barreiras de energia de ativação para uma reação não catalisada e para a mesma reação com um catalisador. O catalisador diminui a barreira energética mas não afeta os valores das energias dos reagentes e dos produtos. Embora os reagentes e os produtos sejam os mesmos nos dois casos, os mecanismos de reação e as leis de velocidade são diferentes em (a) e (b).

## Catálise heterogênea

Na *catálise heterogênea*, os reagentes e o catalisador encontram-se em fases diferentes. Em geral o catalisador é um sólido e os reagentes são gases ou líquidos. A catálise heterogênea é de longe o mais importante tipo de catálise na indústria química, especialmente na síntese de produtos químicos essenciais. Descrevemos em seguida três exemplos específicos de catálise heterogênea responsáveis por milhões de toneladas de produtos químicos produzidos anualmente em escala industrial.

Metais e compostos metálicos usados frequentemente na catálise heterogênea.

### A síntese da amônia pelo processo de Haber

A amônia é uma substância inorgânica bastante valiosa, utilizada na fabricação de fertilizantes e de explosivos e em muitas outras aplicações. No final do século XX, muitos químicos empenharam-se em conseguir sintetizar a amônia a partir do nitrogênio e do hidrogênio. As reservas de nitrogênio atmosférico são praticamente inesgotáveis e o hidrogênio gasoso pode ser produzido facilmente ao passar vapor de água sobre carvão aquecido:

$$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

O hidrogênio também pode ser obtido como um subproduto do refino do petróleo.

A formação de $NH_3$ a partir de $N_2$ e $H_2$ é exotérmica:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \quad \Delta H° = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

No entanto, a reação é extremamente lenta à temperatura ambiente. Para ser viável em escala industrial, uma reação tem de ocorrer com uma velocidade apreciável *e* possuir um elevado rendimento do produto desejado. Um aumento da temperatura acelera a reação, mas ao mesmo tempo favorece a decomposição do $NH_3$ em $N_2$ e $H_2$, diminuindo assim o rendimento em $NH_3$.

Depois de ter testado centenas de compostos a várias temperaturas e pressões, Fritz Haber descobriu, em 1905, que a reação entre o hidrogênio e o nitrogênio para produzir amônia era catalisada por uma mistura de ferro com uma pequena porcentagem de óxidos de potássio e alumínio a cerca de 500ºC. Este procedimento é hoje conhecido como *processo de Haber*.

Na catálise heterogênea, o sítio ativo da reação localiza-se em geral na superfície do catalisador sólido. A etapa inicial no processo de Haber envolve a dissociação do $N_2$ e do $H_2$ na superfície do metal (Figura 13.24). Embora as espécies dissociadas não sejam verdadeiramente átomos isolados porque estão ligados à superfície metálica, elas são muito reativas. As duas moléculas reagentes comportam-se de modo muito diferente na superfície do catalisador. Os estudos feitos mostram que o $H_2$ se dissocia em hidrogênio atômico a temperaturas tão

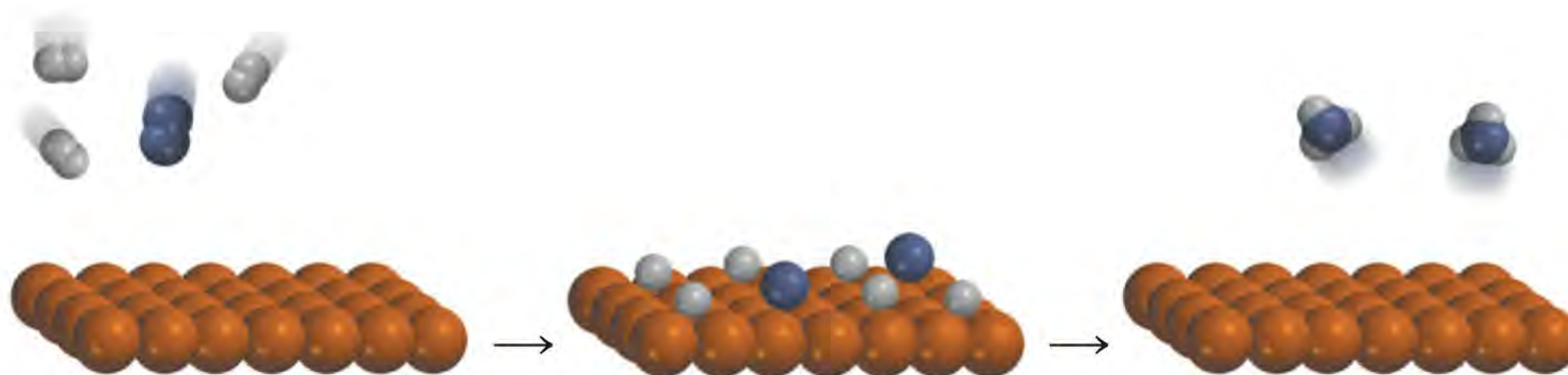
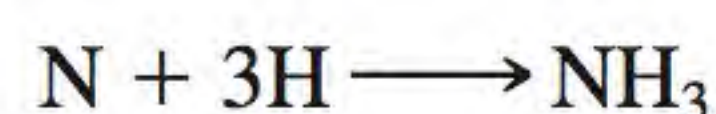



**Figura 13.24** Ação catalítica durante a síntese da amônia. Primeiramente, as moléculas de $N_2$ e $H_2$ ligam-se à superfície do catalisador. Esta interação com a superfície enfraquece as ligações covalentes das moléculas e acaba por dissociá-las. Os átomos H e N são muito reativos e combinam-se para formar moléculas de $NH_3$, que depois deixam a superfície.

**Figura 13.25** Catalisador de platina--ródio utilizado no processo de Ostwald.

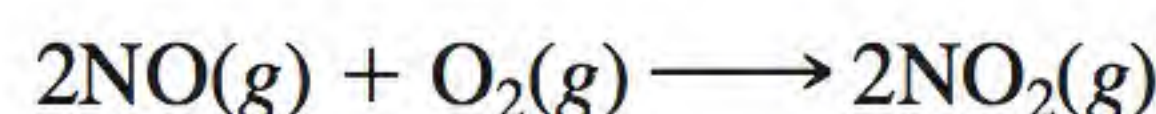
baixas quanto −196°C (o ponto de ebulição do nitrogênio líquido). Por outro lado, as moléculas de nitrogênio dissociam-se a cerca de 500°C. Os átomos de N e H são muito reativos e a temperaturas elevadas combinam-se rapidamente formando as desejadas moléculas de $NH_3$:

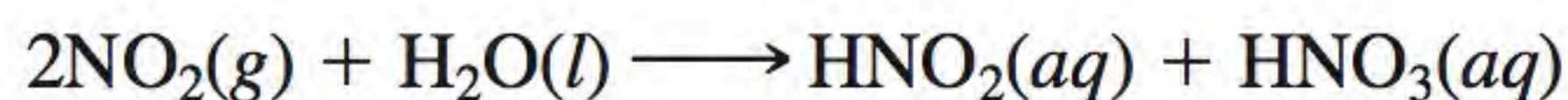
$$N + 3H \longrightarrow NH_3$$

## A síntese do ácido nítrico

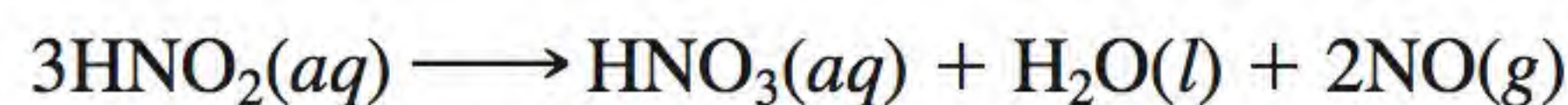
O ácido nítrico é um dos ácidos inorgânicos mais importantes e é usado na produção de fertilizantes, corantes, medicamentos e explosivos. O principal método industrial de produção do ácido nítrico é o *processo de Ostwald*[2]. Os reagentes, amônia e oxigênio molecular, são aquecidos a cerca de 800°C na presença de um catalisador de platina-ródio (Figura 13.25):

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

O óxido nítrico formado é facilmente oxidado (sem catalisador) a dióxido de nitrogênio:

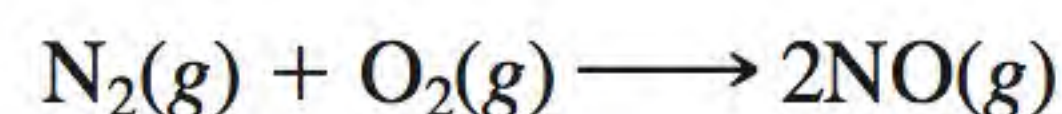
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Ao dissolver-se em água, o $NO_2$ origina ácido nitroso e ácido nítrico:

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(aq) + HNO_3(aq)$$

Por aquecimento, o ácido nitroso converte-se em ácido nítrico de acordo com:

$$3HNO_2(aq) \longrightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l) + 2NO(g)$$

O NO assim gerado pode ser reciclado para produzir $NO_2$ na segunda etapa.

## Conversores catalíticos

Dentro do motor de um automóvel em funcionamento, o nitrogênio e o oxigênio gasosos a temperaturas elevadas reagem para formar óxido nítrico:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

[2] Wilhelm Ostwald (1853-1932). Químico alemão. Ostwald produziu trabalhos importantes nas áreas de cinética química, termodinâmica e eletroquímica. Desenvolveu o processo industrial de preparação do ácido nítrico hoje conhecido pelo seu nome. Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1909.

Extremidade do tubo de escape
Coletor dos gases de escape
Tubo de escape
Compressor de ar: fonte secundária de ar
Conversores catalíticos

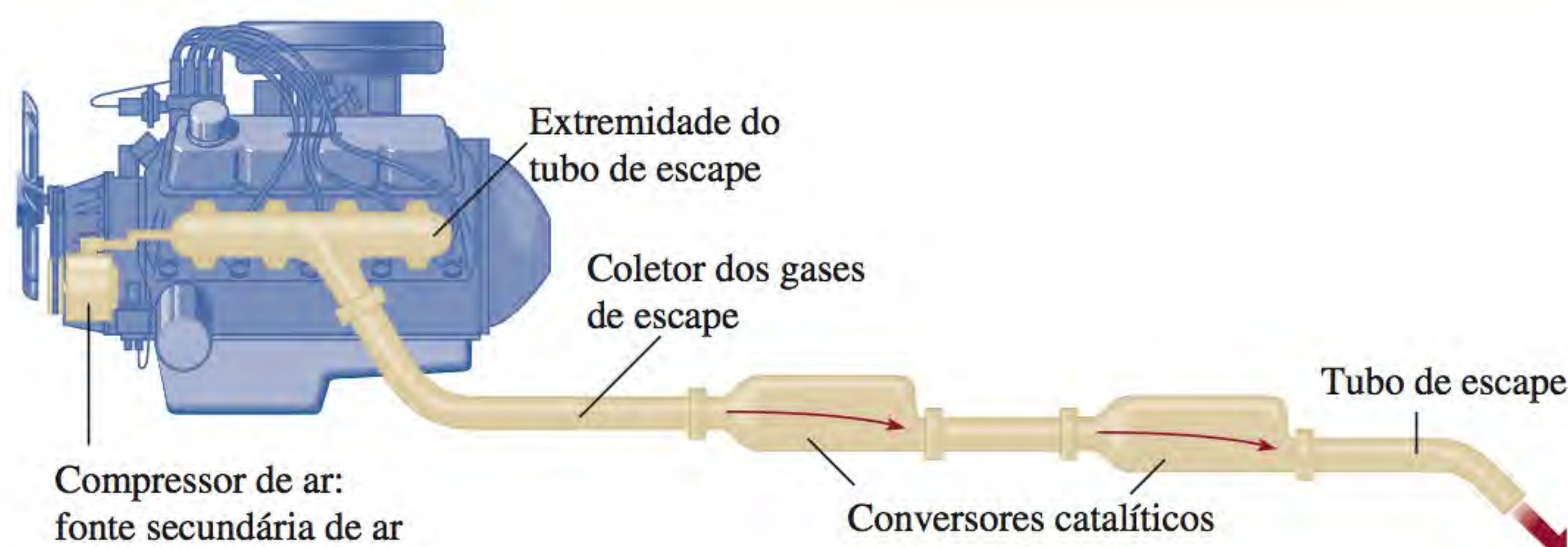



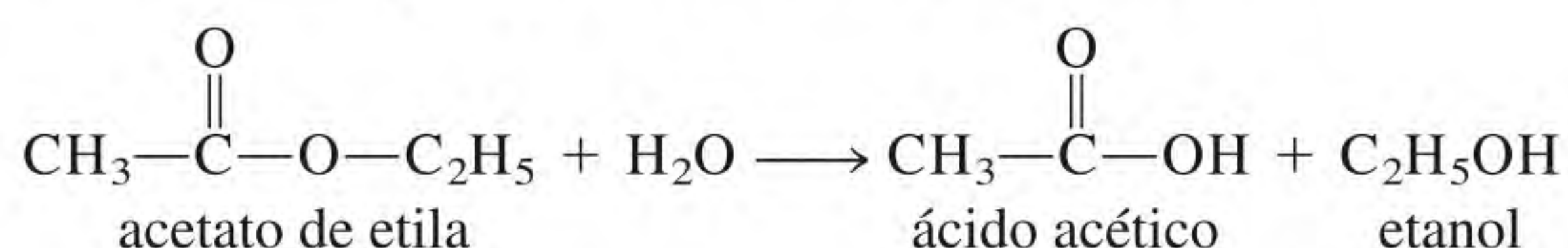
**Figura 13.26** Conversor catalítico em duas etapas para um automóvel.

Quando liberado na atmosfera, o NO combina-se rapidamente com o $O_2$ para formar $NO_2$. O dióxido de nitrogênio assim formado e outros gases liberados pelos motores dos automóveis, como o monóxido de carbono (CO) e vários hidrocarbonetos que não sofreram combustão, tornam os escapes dos automóveis uma das principais causas de poluição atmosférica.

A maioria dos automóveis produzidos atualmente está equipada com um conversor catalítico (Figura 13.26). Um conversor catalítico eficiente desempenha duas funções: oxida o CO e os hidrocarbonetos que não sofreram combustão a $CO_2$ e $H_2O$ e reduz o NO e o $NO_2$ a $N_2$ e $O_2$. A mistura gasosa constituída pelos gases quentes do escape e por ar injetado passa pela primeira câmara de um conversor. Ali ocorre uma aceleração da combustão completa dos hidrocarbonetos e uma diminuição da emissão de CO. (A Figura 13.27 mostra um corte transversal do conversor catalítico). No entanto, como as temperaturas elevadas aumentam a produção de NO, é necessária uma segunda câmara com um catalisador diferente (um metal de transição ou um óxido de um metal de transição, como o CuO e o $Cr_2O_3$) e que funcione a uma temperatura mais baixa para que a dissociação do NO em $N_2$ e $O_2$ ocorra antes de os gases de escape serem liberados pelo tubo de escape para a atmosfera.

## Catálise homogênea

Na *catálise homogênea* os reagentes e o catalisador estão dispersos em uma única fase, geralmente líquida. A catálise ácida e a catálise básica constituem os mais importantes tipos de catálise homogênea em solução líquida. Por exemplo, a reação entre acetato de etila e água para formar ácido acético e etanol é normalmente muito lenta para que a sua velocidade seja medida:

$$\underset{\text{acetato de etila}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}C_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Na ausência de um catalisador, a lei de velocidade é dada por

$$\text{velocidade} = k[CH_3COOC_2H_5]$$

Esta é uma reação de pseudoprimeira ordem discutida anteriormente.

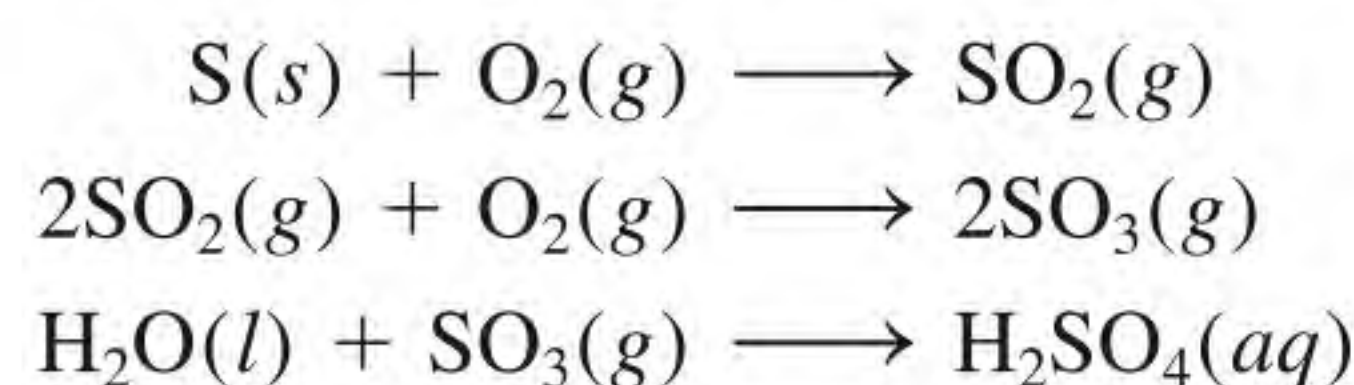
**Figura 13.27** Corte transversal de um conversor catalítico. Os grânulos do catalisador contêm platina, paládio e ródio, que catalisam a conversão de CO e hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água.

A reação pode, no entanto, ser catalisada por ácidos. Na presença de ácido clorídrico, a velocidade é mais elevada e a lei de velocidade é dada por

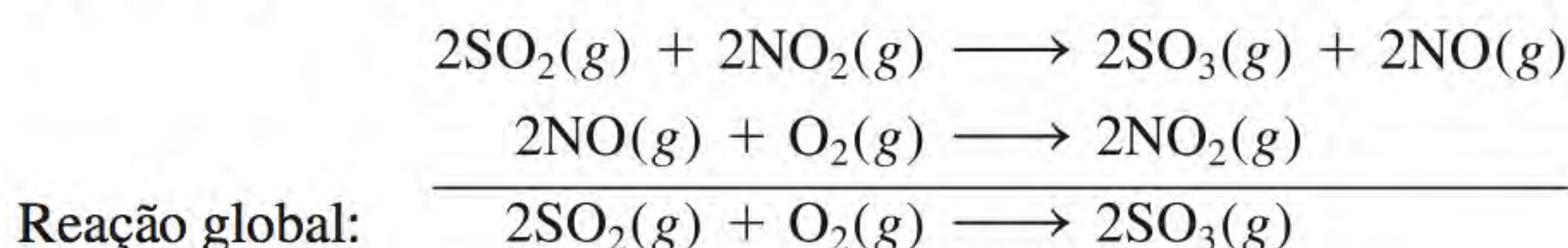
$$\text{velocidade} = k_c[CH_3COOC_2H_5][H^+]$$

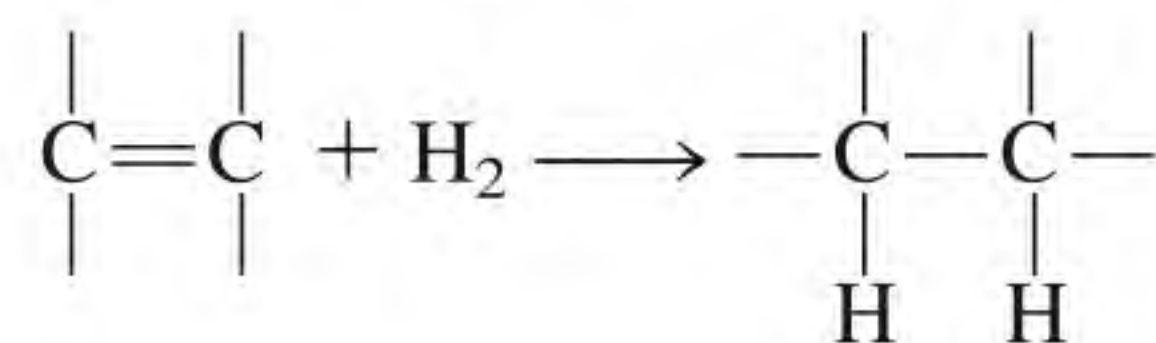
Note que como $k_c > k$, a velocidade é determinada apenas pela parte catalisada da reação.

A catálise homogênea também pode ocorrer em fase gasosa. Um exemplo bem conhecido de uma reação catalisada em fase gasosa é o processo das câmaras de chumbo, que durante muitos anos foi o principal método de preparação do ácido sulfúrico. Partindo do enxofre como reagente, seria de se esperar que a produção do ácido sulfúrico ocorresse por meio das seguintes etapas:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$
$$H_2O(l) + SO_3(g) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

Na realidade, o dióxido de enxofre não é diretamente convertido em trióxido de enxofre; em vez disso, a oxidação é mais eficiente se for realizada na presença de dióxido de nitrogênio, que funciona como catalisador:

$$2SO_2(g) + 2NO_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) + 2NO(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Reação global: $$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

Note que não há consumo efetivo de $NO_2$ no decorrer da reação, assim, o $NO_2$ satisfaz as condições necessárias para ser considerado um catalisador.

Nos últimos anos, os químicos têm feito um esforço considerável para desenvolver compostos de metais de transição que funcionem como catalisadores homogêneos. Estes compostos são solúveis em vários solventes orgânicos, podendo assim catalisar reações na mesma fase em que os reagentes estão dissolvidos. Muitos dos processos que eles catalisam são orgânicos. Por exemplo, a conversão de uma ligação dupla carbono-carbono em uma ligação simples carbono-carbono é catalisada por um composto vermelho-violeta de ródio, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, do seguinte modo:

Esta reação é importante na indústria alimentar. Ela converte "gorduras insaturadas" (compostos que contêm muitas ligações C═C) em "gorduras saturadas" [compostos que contêm poucas (ou não contêm) ligações C═C]

$$\mathrm{>C{=}C<} + H_2 \longrightarrow \mathrm{-\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{H}{C}}-}$$

A catálise homogênea apresenta várias vantagens em comparação com a catálise heterogênea. Em primeiro lugar, as reações normalmente podem ser realizadas sob condições atmosféricas, reduzindo os custos de produção e minimizando a eventual decomposição dos produtos a temperaturas elevadas. Além disso, é possível conceber e escolher catalisadores homogêneos que funcionem seletivamente em relação a um determinado tipo de reação. Por último, o custo dos catalisadores homogêneos é menor que o dos metais preciosos (por exemplo, platina e ouro) usados na catálise heterogênea.

## Catálise enzimática

De todos os processos complexos que se desenvolveram nos organismos vivos, nenhum é mais impressionante ou mais essencial do que a catálise enzimática. ***As enzimas*** são *catalisadores biológicos*. O mais espantoso em relação às enzimas é que, além de aumentarem a velocidade das reações bioquímicas de fatores de $10^6$ a $10^{18}$, elas são muito específicas. As enzimas atuam apenas sobre certas mo-

Substrato
+
Enzima
Complexo enzima-substrato
Produtos
+
Enzima

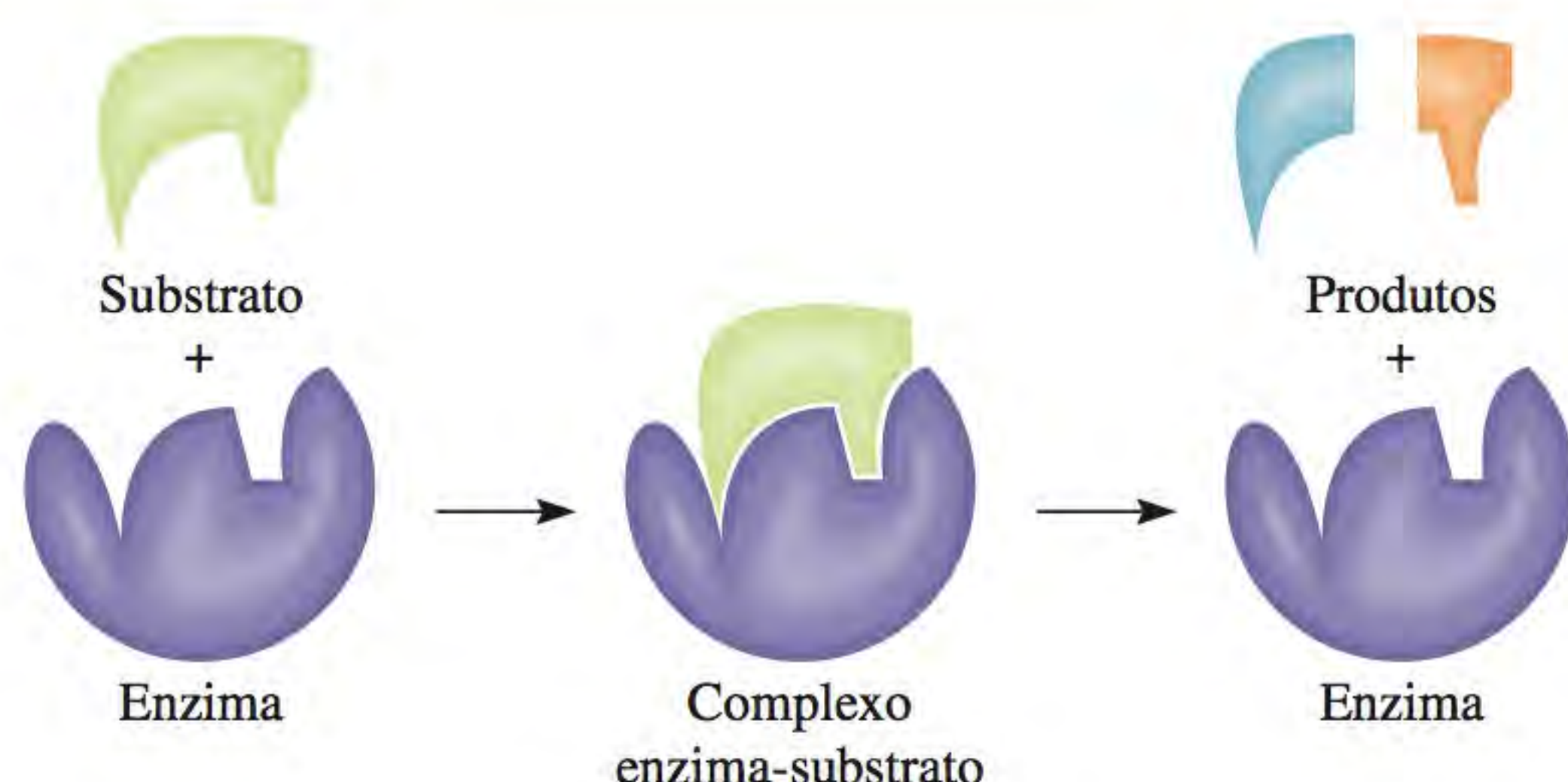



**Figura 13.28** Modelo de chave-fechadura que procura explicar a especificidade de uma enzima para moléculas de substrato.

léculas, chamadas *substratos* (isto é, reagentes), deixando inalterado o resto do sistema. Estima-se que uma *célula* viva representativa possa conter cerca de 3000 enzimas diferentes, cada uma delas catalisando uma reação específica na qual um substrato é convertido nos produtos apropriados. A catálise enzimática é em geral homogênea, pois o substrato e a enzima estão presentes em solução aquosa.

Em geral uma enzima é uma proteína de dimensões elevadas, que contém um ou mais *centros ativos,* onde ocorrem as interações com os substratos. Estes centros ativos têm estruturas compatíveis apenas com certas moléculas específicas de substrato, de modo análogo ao que existe entre uma chave e a respectiva fechadura. De fato, a noção de que uma estrutura enzimática rígida só se liga a moléculas cuja forma corresponda exatamente a um encaixe do centro ativo foi a base de uma das primeiras teorias que procurava explicar a catálise enzimática. Esta teoria ficou conhecida como a teoria da chave-fechadura e foi desenvolvida por Emil Fischer[3] em 1894 (Figura 13.28). A hipótese de Fischer fornece uma explicação para a especificidade das enzimas, mas está em contradição com evidências experimentais que apontam que uma enzima pode se ligar a substratos de diferentes tamanhos e formas. Os químicos sabem hoje que uma enzima (ou pelo menos o seu centro ativo) possui um certo grau de flexibilidade estrutural e pode alterar a sua forma de modo a acomodar mais de um tipo de substrato. A Figura 13.29 mostra um modelo molecular de uma enzima em funcionamento.

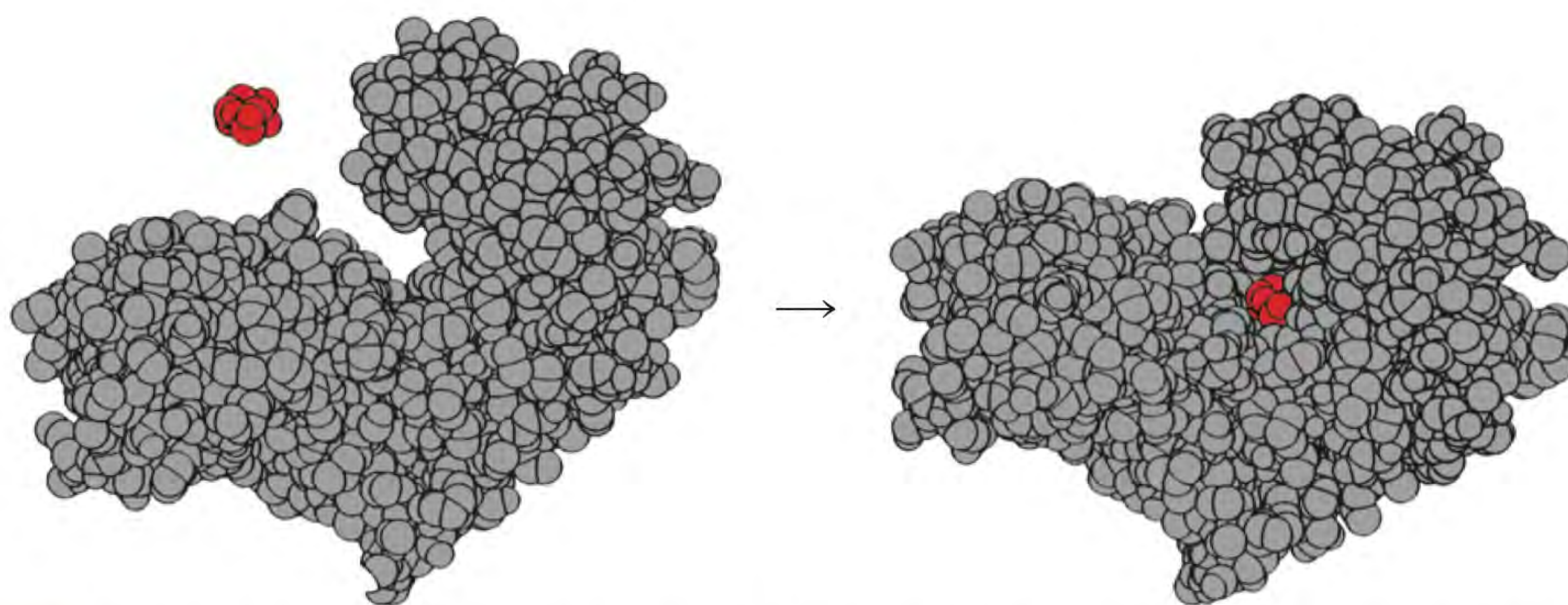



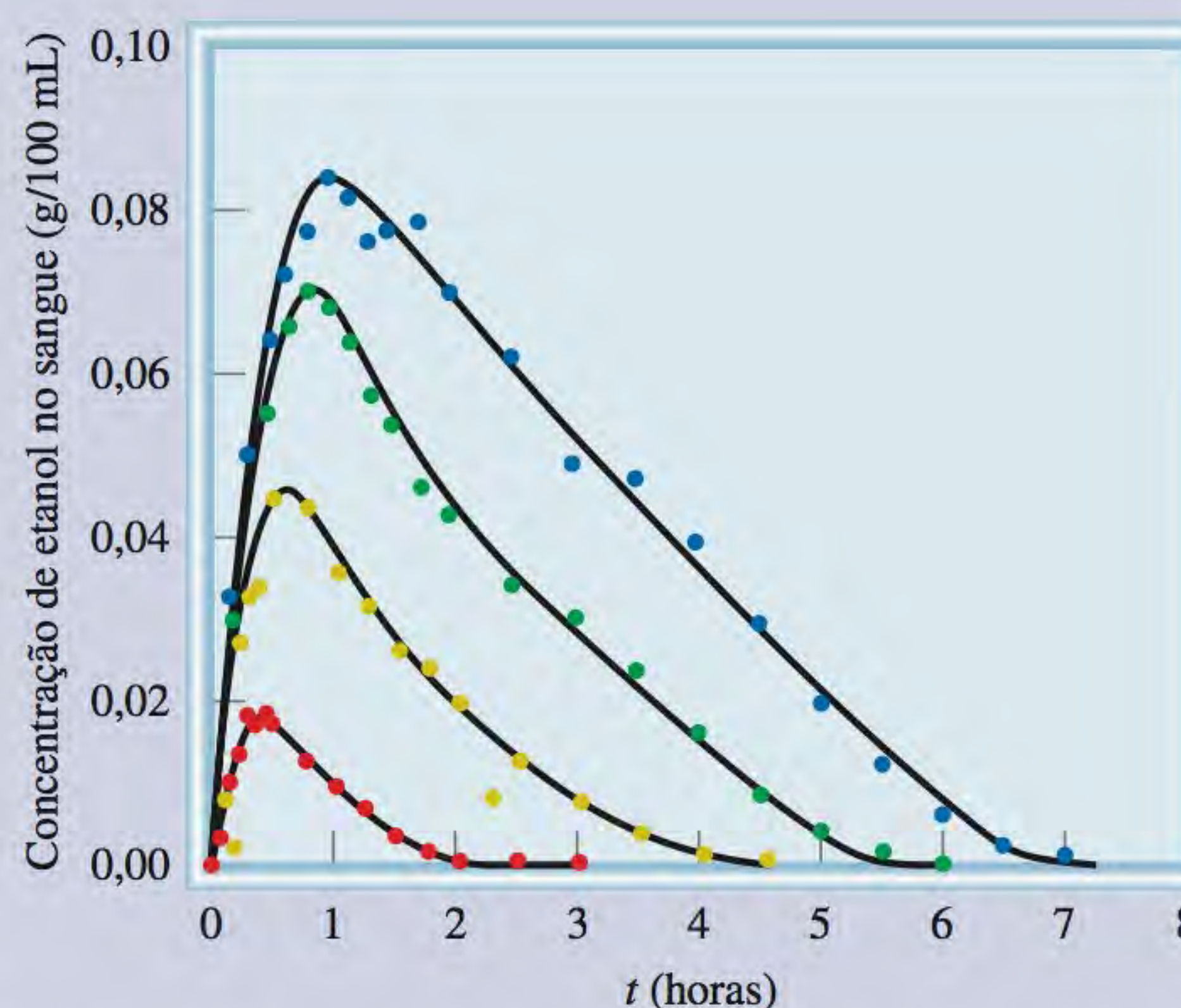
**Figura 13.29** Da esquerda para a direita: ligação da molécula de glicose (vermelha) à hexoquinase (uma enzima na via metabólica). Note como a região do centro ativo se fecha em volta da glicose depois da ligação. Frequentemente, ocorrem alterações das geometrias tanto do substrato como do centro ativo, a fim de acomodarem-se.

[3] Emil Fischer (1852-1919). Químico alemão. Considerado por muitos o maior químico orgânico do século XIX, Fischer contribuiu significativamente para a síntese de açúcares e de outras moléculas importantes. Foi-lhe atribuído o Prêmio Nobel de Química em 1902.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Farmacocinética

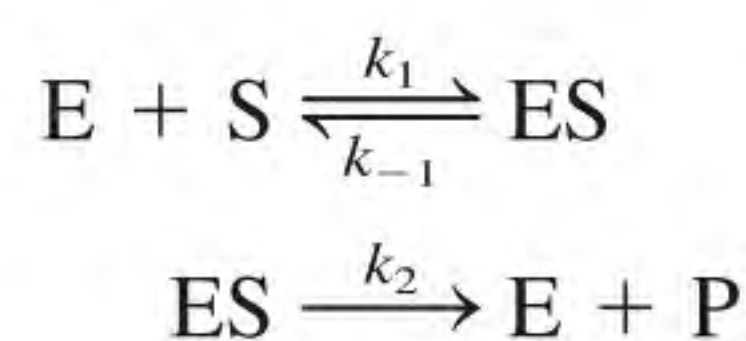
A cinética química é muito importante para a compreensão da absorção, da distribuição, do metabolismo e da excreção dos medicamentos no corpo. Neste sentido, a farmacocinética é o estudo do que o corpo faz a um medicamento (em oposição à farmacodinâmica, que é o estudo do que o medicamento faz no corpo). O conhecimento das velocidades de absorção e de distribuição dos medicamentos no organismo é essencial para definir e manter dosagens adequadas, bem como para compreender os mecanismos de ação.

As concentrações de medicamentos são geralmente medidas no plasma do sangue ou na urina em vários momentos para fornecer a concentração do medicamento em função do tempo. À medida que o medicamento é absorvido pela corrente sanguínea, ele é distribuído pelos vários tecidos e órgãos do corpo e, simultaneamente, vai sendo eliminado por combinação da excreção e do metabolismo (biotransformação), que ocorrem a diferentes velocidades dependendo do medicamento. O somatório de todos estes processos é o mecanismo de liberação e de distribuição dos princípios ativos. Como o medicamento deve ser distribuído por diferentes órgãos e atravessar vários tipos de tecidos – aquosos (sangue e urina) e adiposos (gordura) –, e como muitos processos biológicos envolvem enzimas, o comportamento cinético de ordem zero no medicamento é muito mais comum na farmacocinética do que na cinética das soluções homogêneas. Por exemplo, a decomposição de etanol pela enzima álcool desidrogenase é de ordem zero em etanol.

Concentração de etanol no sangue em função do tempo decorrido depois da administração oral de várias doses: vermelho (14 g), amarelo (28 g), verde (42 g), azul (56 g).

Geralmente a absorção de um medicamento é mais rápida do que a sua eliminação, resultando em um aumento significativo da concentração em comparação com um declínio mais gradual. A *concentração mínima efetiva* (CME) é a menor concentração necessária para que o medicamento proporcione o efeito terapêutico desejado. A *concentração tóxica*

O tratamento matemático da cinética enzimática é muito complexo, mesmo quando sabemos quais são as etapas básicas envolvidas na reação. Um esquema simplificado é o seguinte:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

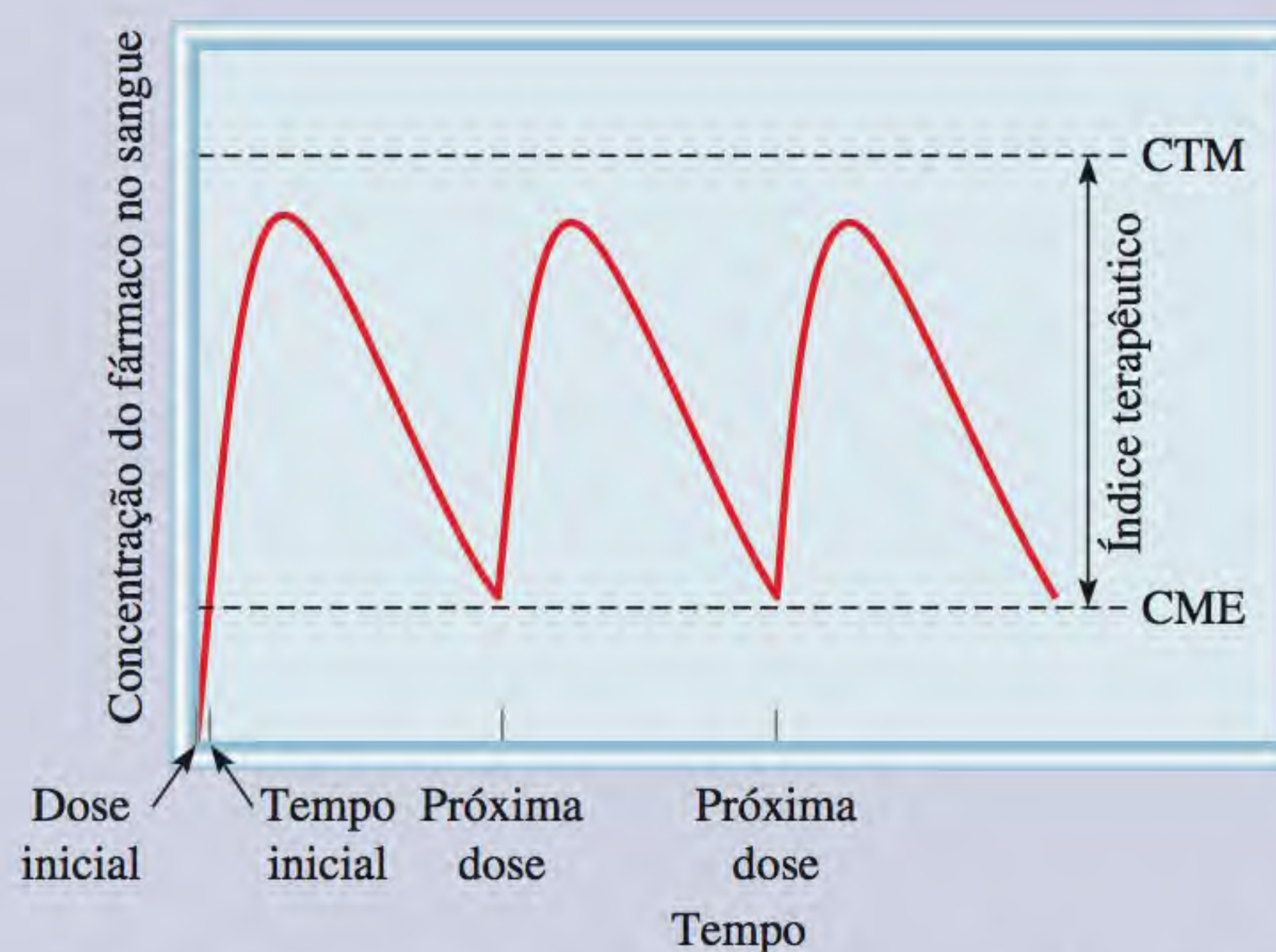
$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

onde E, S e P representam a enzima, o substrato e o produto, e ES é o intermediário enzima-substrato. Admite-se, em geral, que a formação de ES e a sua decomposição para dar de novo enzima e moléculas de substrato é um processo rápido e que a formação do produto é a etapa determinante da velocidade da reação. (Isso é semelhante à formação de HI analisada na página 599.)

Em geral, a velocidade de uma reação deste tipo é dada pela equação

$$\text{velocidade} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

$$= k_2[ES]$$

*mínima* (CTM) é a concentração do medicamento na qual este passa a ser tóxico ou produz outros efeitos colaterais que superam seus benefícios. Considerados em conjunto, o CME e o CTM definem o *índice terapêutico*, e um dos objetivos da farmacocinética é determinar o regime de dosagem que mantém a concentração do princípio ativo dentro dos limites do índice terapêutico; isto é, superior ao CME mas inferior ao CTM. Por exemplo, a maior parte dos antibióticos, como a amoxicilina têm um índice terapêutico muito amplo, mas medicamentos anticoagulantes, como o Coumadin®, têm um índice terapêutico muito pequeno. A determinação da dose correta baseia-se na cinética da distribuição do fármaco, bem como na velocidade com que é eliminado devido à decomposição, biotransformação e excreção. Muitas vezes a dosagem dependerá do peso da pessoa, porque o volume sanguíneo é mais ou menos proporcional ao peso corporal, e a concentração do fármaco dependerá do volume da distribuição (neste caso, o sangue) bem como da quantidade de medicamento administrado. Os médicos e enfermeiros consultam gráficos de dosagem em obras de referência como o *Physician's Desk Reference* (PDR), que se baseia em estudos farmacocinéticos.

O *tempo de latência* é o tempo necessário após o medicamento ser administrado até que a concentração alcance o CEM e entre no intervalo terapêutico. Por vezes, o médico prescreverá primeiro uma dose mais elevada do medicamento (*dose inicial*) para reduzir o tempo de latência. Depois disso, o medicamento deve ser administrado em intervalos regulares para manter a concentração do fármaco no âmbito do índice terapêutico, o que dá um aspecto de "dente de serra" à representação gráfica da concentração do fármaco em função do tempo. A dosagem mantém-se durante o tempo em que o fármaco for necessário; no entanto, adaptações fisiológicas à droga talvez requeiram um ajuste no regime. No caso de alguns medicamentos (por exemplo, certos esteroides), a dosagem diminui gradualmente, em vez de parar de forma abrupta, a fim de evitar choques no sistema fisiológico.



Concentração do fármaco no sangue em função do tempo. A concentração do fármaco aumenta depois de ele ser administrado e então diminui à medida que é metabolizado e excretado. Este processo repete-se quando é administrada a próxima dose, dando à representação gráfica a forma característica de "dente de serra".

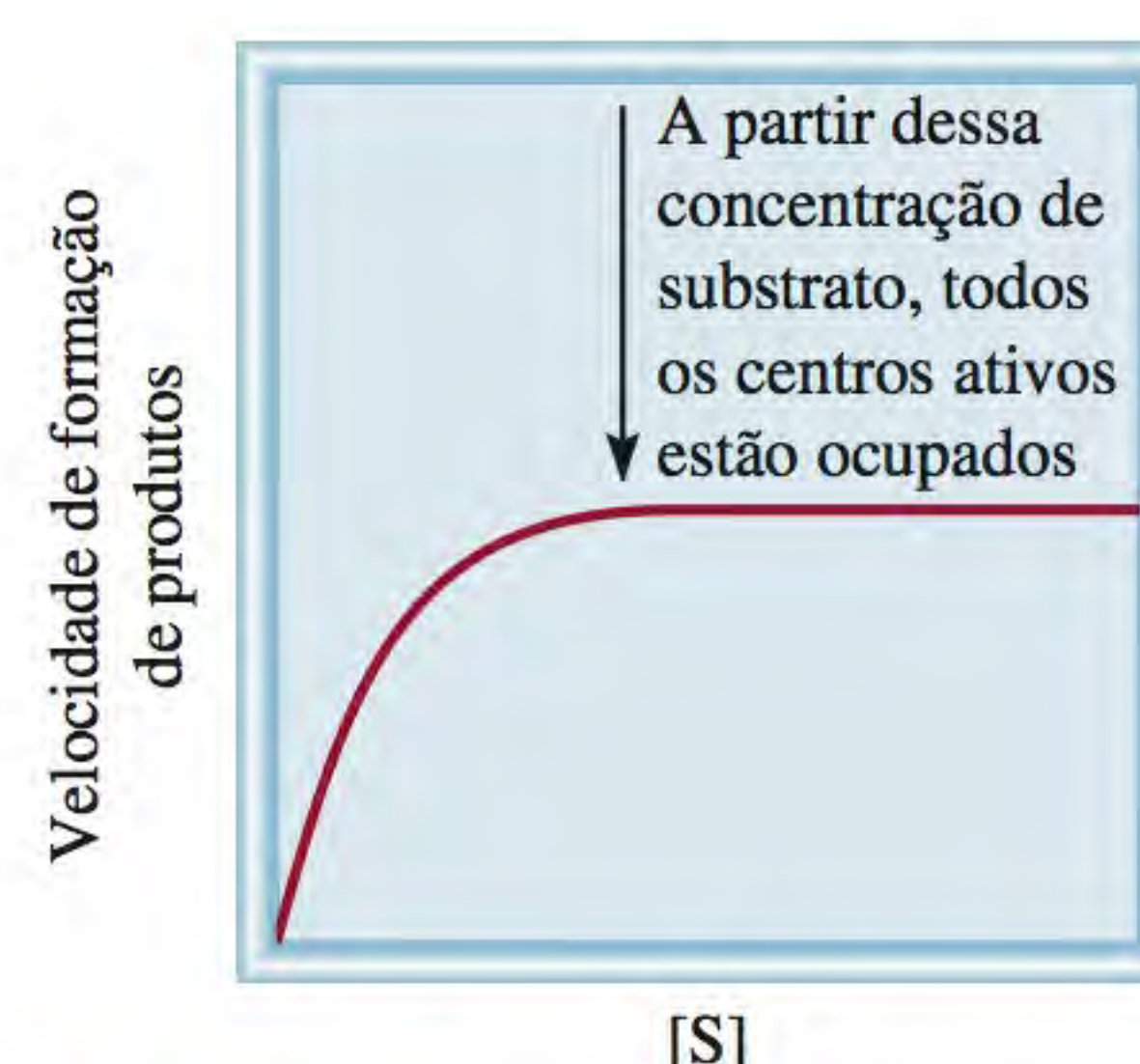
Como a concentração do intermediário ES é proporcional à quantidade do próprio substrato presente, a representação gráfica da velocidade em função da concentração do substrato é, em geral, semelhante à apresentada na Figura 13.30. No início, a velocidade aumenta rapidamente à medida que aumenta a concentração do substrato. Contudo, acima de uma determinada concentração, os centros ativos encontram-se todos ocupados e a reação torna-se de ordem zero em relação ao substrato. Ou seja, a velocidade mantém-se constante, mesmo que haja um aumento da concentração do substrato. A partir deste ponto, a velocidade de formação do produto depende apenas da velocidade com que o intermediário ES se decompõe, e não do número de moléculas de substrato presentes.



**Figura 13.30** Representação gráfica da velocidade de formação de produtos em função da concentração de substrato para uma reação catalisada por uma enzima.

### Revisão de conceitos

Qual das seguintes afirmações é falsa em relação à catálise: (a) $E_a$ é inferior para uma reação de catálise. (b) $\Delta H^\circ_{reac}$ é inferior para uma reação de catálise. (c) Uma reação de catálise tem um mecanismo diferente.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $\text{velocidade} = k[A]^x[B]^y$ | (13.1) | Expressão para a lei de velocidade. A soma $(x + y)$ dá a ordem global da reação. |
| $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ | (13.3) | Relação entre a concentração e o tempo para uma reação de primeira ordem. |
| $\ln [A]t = -kt + \ln [A]_0$ | (13.4) | Equação utilizada para a determinação gráfica de $k$ para uma reação de primeira ordem. |
| $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0{,}693}{k}$ | (13.6) | Tempo de meia-vida para uma reação de primeira ordem. |
| $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ | (13.7) | Relação entre a concentração e o tempo para uma reação de segunda ordem. |
| $k = Ae^{-E_a/RT}$ | (13.11) | Equação de Arrhenius que exprime a dependência da constante de velocidade em relação à energia de ativação e à temperatura. |
| $\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$ | (13.13) | Equação utilizada para a determinação gráfica da energia de ativação. |
| $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right)$ | (13.14) | Relação entre as constantes de velocidade obtidas a duas temperaturas diferentes. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. A velocidade de uma reação química é dada pela variação da concentração dos reagentes ou produtos ao longo do tempo. A velocidade não é constante, mas varia continuamente à medida que a concentração se modifica.
2. A lei de velocidade é uma expressão que relaciona a velocidade da reação com a constante de velocidade e com as concentrações de reagentes elevadas a potências adequadas. A constante de velocidade $k$ para uma dada reação varia apenas com a temperatura.
3. A ordem de uma reação é dada pela potência à qual a concentração de um dado reagente se encontra elevada na lei de velocidade. A ordem global de uma reação é a soma dos valores das potências às quais as concentrações de reagentes se encontram elevadas na lei de velocidade. A lei de velocidade e a ordem de uma reação não podem ser determinadas a partir da estequiometria da reação global; elas têm de ser determinadas experimentalmente. Para uma reação de ordem zero, a velocidade da reação é igual ao valor da sua constante de velocidade.
4. O tempo de meia-vida de uma reação (o tempo necessário para que a concentração de um reagente seja reduzida para metade do valor inicial) pode ser usado para calcular a constante de velocidade de uma reação de primeira ordem.
5. De acordo com a teoria das colisões, uma reação só ocorre quando as moléculas colidem com energia suficiente para quebrar as ligações e iniciar a reação. Esta energia é chamada de energia de ativação. A relação entre a constante de velocidade e a energia de ativação é dada pela equação de Arrhenius.
6. A equação global de uma reação é o resultado da soma de um conjunto de reações simples, chamadas de etapas elementares. O mecanismo de reação é o conjunto dessas etapas elementares.
7. Se em um mecanismo de reação existir uma etapa muito mais lenta do que as restantes, diz-se que essa etapa determina a velocidade da reação.
8. Um catalisador aumenta a velocidade de uma reação, normalmente por meio de uma diminuição do valor de $E_a$. Um catalisador pode ser recuperado sem qualquer alteração no final da reação.
9. Na catálise heterogênea, de grande importância industrial, o catalisador é um sólido, enquanto os reagentes são gases ou líquidos. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase. As enzimas são catalisadores nos sistemas vivos.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Velocidade de uma reação

***Questões de revisão***

**13.1** Defina velocidade de uma reação química. Quais são as unidades da velocidade de uma reação?

**13.2** Faça uma distinção entre velocidade média e velocidade instantânea de uma reação. Qual das duas velocidades dá uma medida inequívoca da velocidade da reação? Por quê?

**13.3** Indique as vantagens de se medir a velocidade inicial de uma reação.

**13.4** Indique duas reações que sejam muito lentas (que se completem em alguns dias) e duas reações que sejam muito rápidas (reações que se completem em minutos ou segundos).

***Problemas***

**13.5** Escreva as expressões da velocidade de reação para as seguintes reações em função do consumo dos reagentes e da formação dos produtos:

a) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

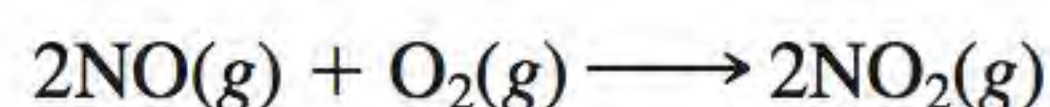
b) $5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$

**13.6** Escreva as expressões da velocidade de reação para as seguintes reações em função do consumo dos reagentes e da formação dos produtos:

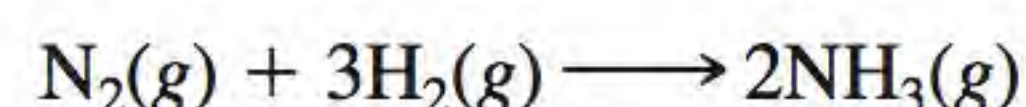
a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$

b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

**13.7** Considere a reação

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Suponha que, em um determinado instante durante a reação, o óxido nítrico (NO) reage a uma velocidade de 0,066*M*/s. (a) A que velocidade se forma o $NO_2$? (b) A que velocidade reage o oxigênio molecular?

**13.8** Considere a reação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Suponha que, em um determinado instante durante a reação, o hidrogênio molecular reage a uma velocidade de 0,074*M*/s. (a) A que velocidade se forma a amônia? (b) A que velocidade reage o nitrogênio molecular?

### Lei de velocidade

***Questões de revisão***

**13.9** Explique o que é a lei de velocidade de uma reação.

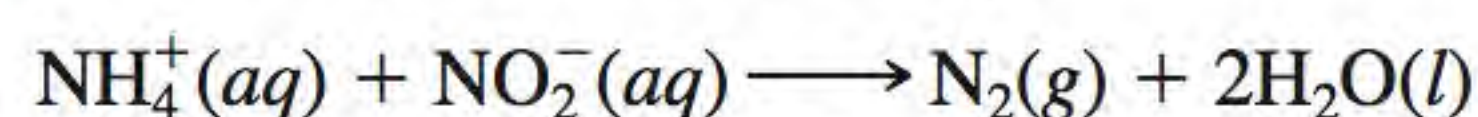
**13.10** Quais são as unidades das constantes de velocidade de reações de ordem zero, de primeira ordem e de segunda ordem?

**13.11** Considere a reação de ordem zero: A $\longrightarrow$ produto. (a) Escreva a lei de velocidade da reação. (b) Quais são as unidades da constante de velocidade? (c) Represente graficamente a velocidade da reação em função de [A].

**13.12** De qual das seguintes propriedades a constante de velocidade de uma reação química depende: (a) da concentração de reagentes, (b) da natureza dos reagentes, (c) da temperatura?

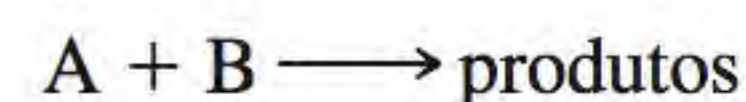
***Problemas***

**13.13** A lei de velocidade para a reação

$$NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

é dada por: velocidade $= k[NH_4^+][NO_2^-]$. A constante de velocidade é $3,0 \times 10^{-4}/M \cdot s$ a 25°C. Calcule a velocidade da reação a esta temperatura se $[NH_4^+] = 0,26\ M$ e $[NO_2^-] = 0,080$ M.

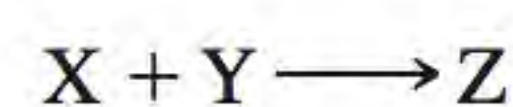
**13.14** Use os valores listados na Tabela 13.2 para calcular a velocidade da reação no instante em que $[F_2] = 0,010\ M$ e $[ClO_2] = 0,020\ M$.

**13.15** Considere a reação

$$A + B \longrightarrow \text{produtos}$$

Determine a ordem da reação e calcule a constante de velocidade a partir dos seguintes dados obtidos a uma dada temperatura:

| [A] (*M*) | [B] (*M*) | Velocidade (*M*/s) |
|---|---|---|
| 1,50 | 1,50 | $3,20 \times 10^{-1}$ |
| 1,50 | 2,50 | $3,20 \times 10^{-1}$ |
| 3,00 | 1,50 | $6,40 \times 10^{-1}$ |

**13.16** Considere a reação

$$X + Y \longrightarrow Z$$

Obtiveram-se os seguintes resultados a 360 K. (a) Determine a ordem da reação. (b) Calcule a velocidade inicial de consumo de X se a concentração de X for 0,30 *M*, e a concentração de Y, 0,40 *M*.

| Velocidade inicial de consumo de X (*M*/s) | [X] (*M*) | [Y] (*M*) |
|---|---|---|
| 0,053 | 0,10 | 0,50 |
| 0,127 | 0,20 | 0,30 |
| 1,02 | 0,40 | 0,60 |
| 0,254 | 0,20 | 0,60 |
| 0,509 | 0,40 | 0,30 |

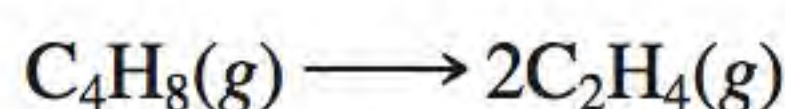
**13.17** Determine as ordens globais das reações a que se aplicam as seguintes leis de velocidade: (a) velocidade = $k[NO_2]^2$, (b) velocidade = k, (c) velocidade = $k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$, (d) velocidade = $k[NO]^2[O_2]$.

**13.18** Considere a reação

$$A \longrightarrow B$$

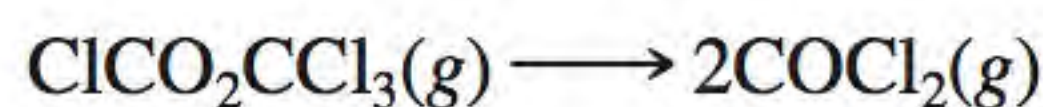
A velocidade da reação é $1,6 \times 10^{-2}$ *M*/s quando a concentração de A é 0,35 *M*. Calcule a constante de velocidade se a reação for (a) de primeira ordem em relação a A e (b) de segunda ordem em relação a A.

**13.19** O ciclobutano decompõe-se em etileno de acordo com a equação

$$C_4H_8(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$$

Determine a ordem da reação e a constante de velocidade a partir dos valores de pressão listados na tabela, que foram obtidos a 430°C em um recipiente de volume constante.

| Tempo (s) | $P_{C_4H_8}$ (mmHg) |
|---|---|
| 0 | 400 |
| 2 000 | 316 |
| 4 000 | 248 |
| 6 000 | 196 |
| 8 000 | 155 |
| 10 000 | 122 |

**13.20** A seguinte reação foi estudada em fase gasosa a 290°C pelo registro da variação da pressão em função do tempo em um recipiente de volume constante.

$$ClCO_2CCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$$

A partir dos resultados apresentados na tabela, em que *P* é a pressão total, determine a ordem da reação e a constante de velocidade.

| Tempo (s) | *P* (mm Hg) |
|---|---|
| 0 | 15,76 |
| 181 | 18,88 |
| 513 | 22,79 |
| 1164 | 27,08 |

## Relação entre a concentração do reagente e o tempo

### *Questões de revisão*

**13.21** Escreva uma expressão que relacione a concentração de reagente A a $t = 0$ com a concentração de A a $t = t$ para uma reação de primeira ordem. Defina todos os termos e indique as suas unidades. Faça o mesmo para uma reação de segunda ordem.

**13.22** Defina tempo de meia-vida. Escreva a equação que relaciona o tempo de meia-vida de uma reação de primeira ordem com a sua constante de velocidade.

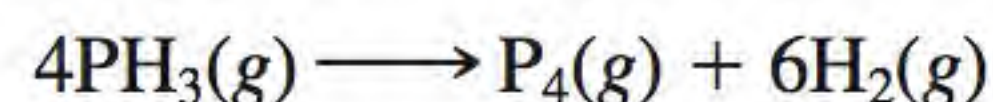
**13.23** Escreva a equação que relaciona o tempo de meia-vida de uma reação de segunda ordem com a sua constante de velocidade. Em que difere da equação para uma reação de primeira ordem?

**13.24** Qual é o tempo necessário para que a concentração de um determinado reagente se reduza a um oitavo do seu valor inicial se a cinética da reação for de primeira ordem? Dê a sua resposta em função do tempo de meia-vida ($t_{\frac{1}{2}}$) e em função da constante de velocidade *k*.

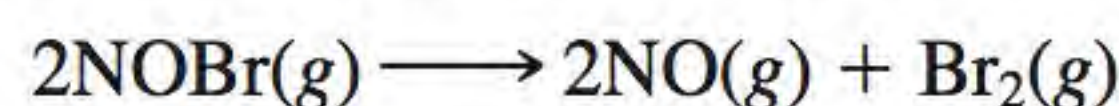
### *Problemas*

**13.25** Sabendo que 75% de uma amostra de um dado composto se decompõem em 60 min, calcule o tempo de meia-vida desse composto. Admita uma cinética de primeira ordem.

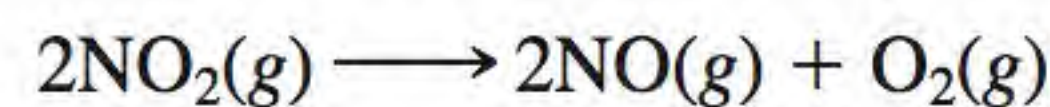
**13.26** A decomposição térmica da fosfina ($PH_3$) em fósforo e hidrogênio molecular é uma reação de primeira ordem:

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

O tempo de meia-vida da reação é 35,0 s a 680°C. Calcule (a) a constante de velocidade de primeira ordem para a reação e (b) o tempo necessário para a decomposição de 95% da fosfina.

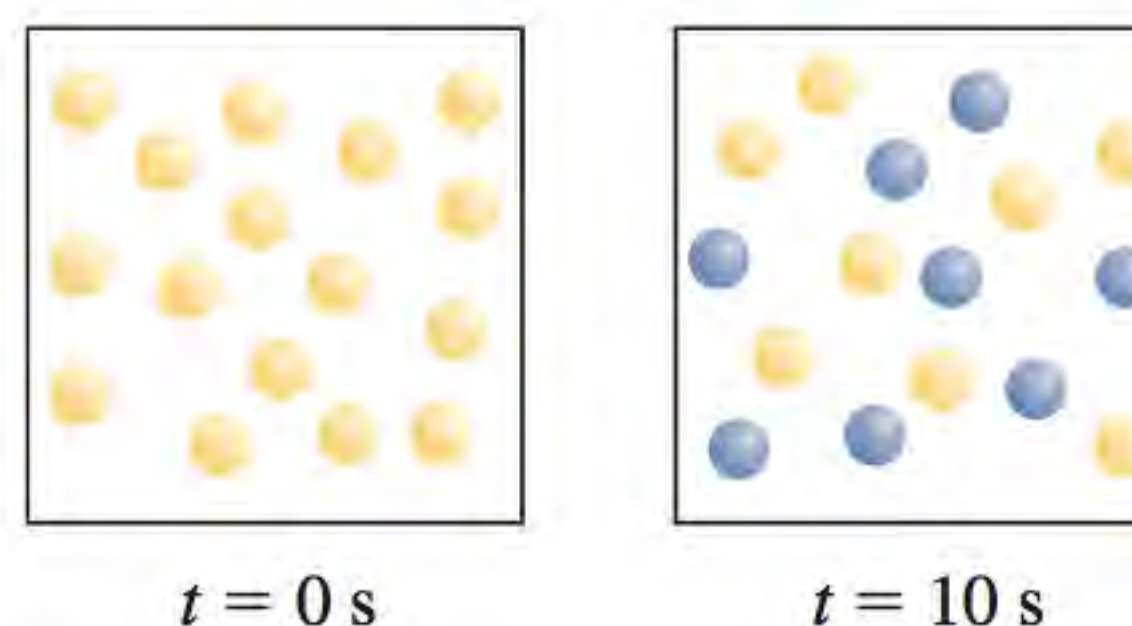
**13.27** A constante de velocidade da reação de segunda ordem

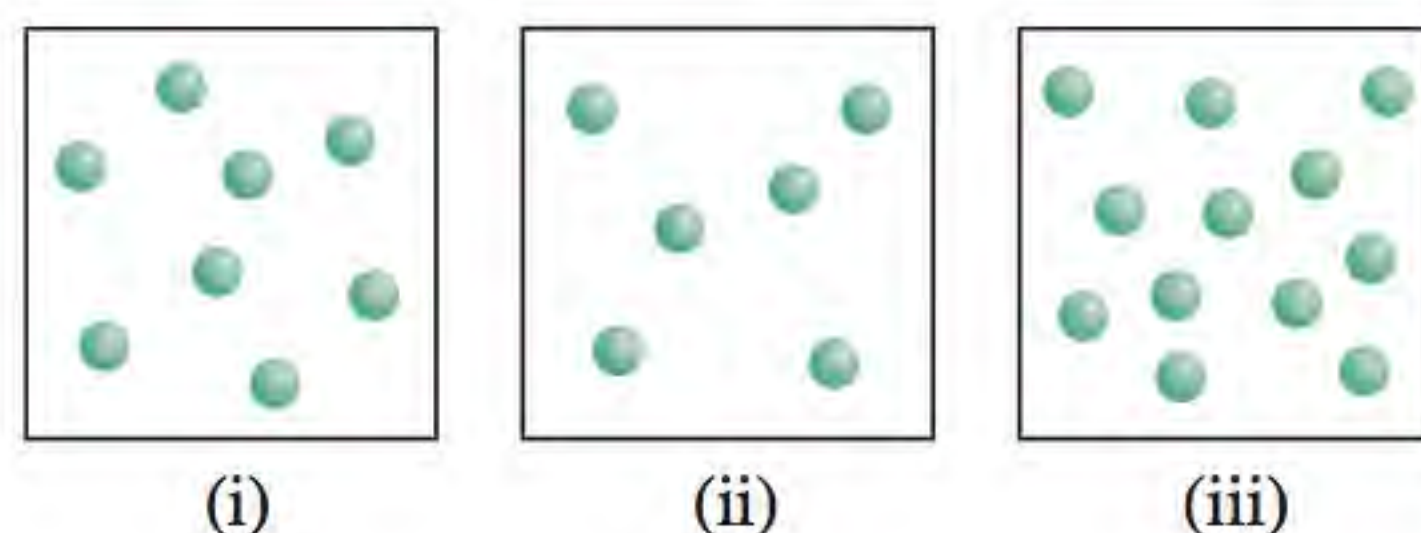
$$2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

é 0,080/*M* · s a 10°C. (a) Sabendo que a concentração inicial do NOBr é de 0,086 *M*, calcule a sua concentração após 22 s de reação. (b) Calcule os tempos de meia-vida quando $[NOBr]_0 = 0,072$ *M* e $[NOBr]_0 = 0,054$ *M*.

**13.28** A constante de velocidade da reação de segunda ordem

$$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$$

é 0,54/*M* · s a 300°C. Qual é o tempo necessário (em segundos) para que a concentração do $NO_2$ diminua de 0,62 *M* para 0,28 *M*?

**13.29** Considere a reação de primeira ordem A ⟶ B apresentada a seguir. (a) Qual é a constante de velocidade da reação? (b) Quantas moléculas de A (amarelas) e de B (azuis) estão presentes a $t = 20$ s e 30 s?

$t = 0$ s     $t = 10$ s

**13.30** A reação X $\longrightarrow$ Y apresentada a seguir tem uma cinética de primeira ordem. Inicialmente foram colocadas quantidades diferentes de moléculas de X em três recipientes de igual volume à mesma temperatura. (a) Quais são as velocidades relativas das reações nestes três recipientes? (b) Como as velocidades relativas seriam afetadas se o volume de cada recipiente duplicasse? (c) Quais são as meias-vidas relativas das reações em (i) a (iii)?

(i) (ii) (iii)

## Energia de ativação

### *Questões de revisão*

**13.31** Defina energia de ativação. Que papel a energia de ativação desempenha na cinética química?

**13.32** Escreva a equação de Arrhenius e defina todos os termos.

**13.33** Utilize a equação de Arrhenius para mostrar que a constante de velocidade de uma reação (a) diminui com o aumento da energia de ativação e (b) aumenta com o aumento da temperatura.

**13.34** Sabe-se que o metano entra prontamente em combustão na presença de oxigênio, sendo a reação bastante exotérmica. No entanto, é possível manter uma mistura gasosa de metano e oxigênio indefinidamente sem que haja qualquer modificação aparente. Explique este fato.

**13.35** Faça o esboço de um gráfico de energia potencial em função do andamento do grau de avanço da reação para as seguintes reações:

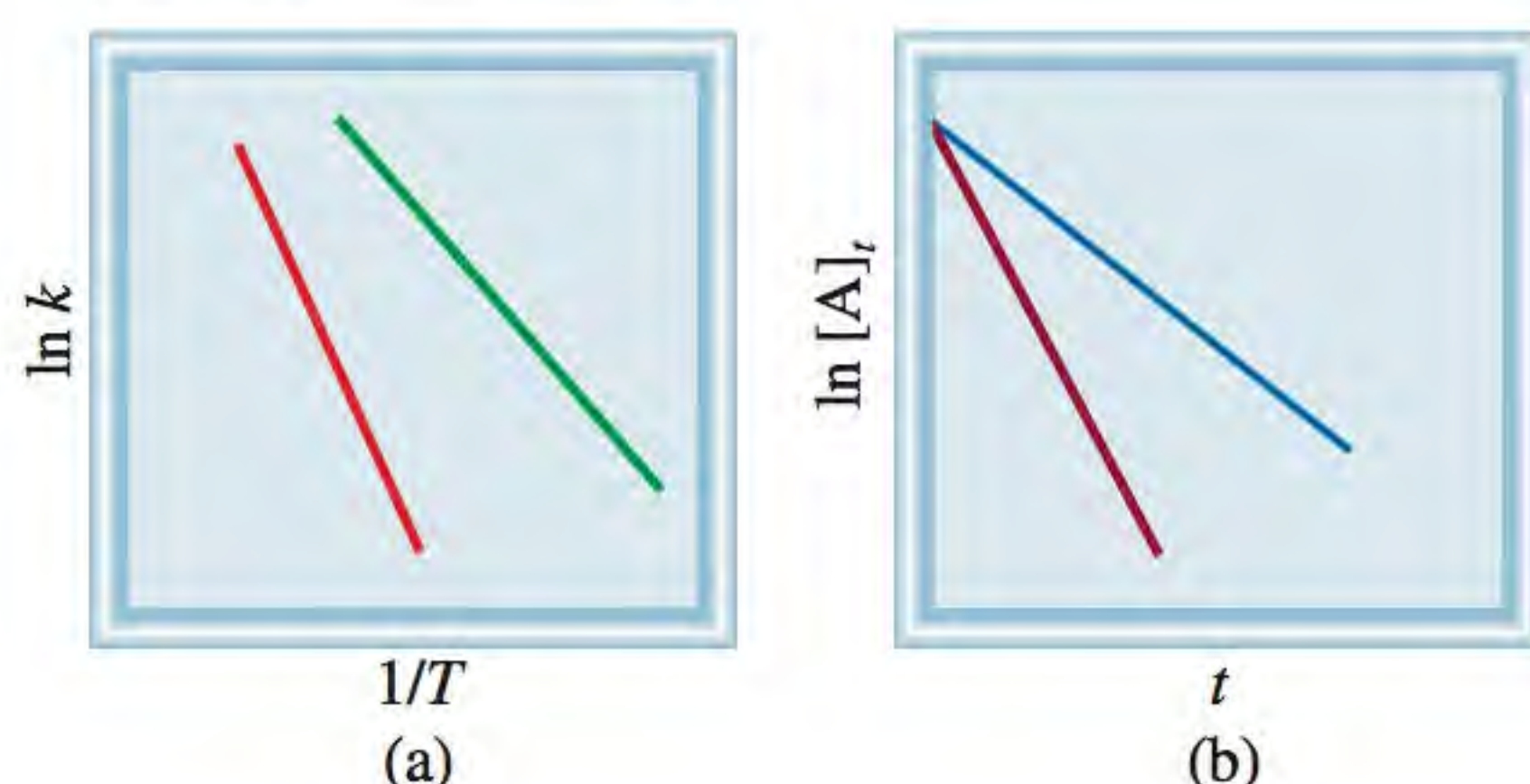
(a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$ $\Delta H° = -296$ kJ/mol

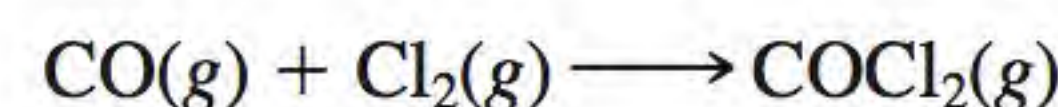
(b) $Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g)$ $\Delta H° = 243$ kJ/mol

**13.36** A reação $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$ tem sido estudada há muitos anos. Faça um esboço de um diagrama da energia potencial em função do progresso da reação.

### *Problemas*

**13.37** (1) O diagrama (a) mostra a representação gráfica de ln $k$ em função de $1/T$ de duas reações de primeira ordem; $k$ é a constante de velocidade e $T$ é a temperatura absoluta. Qual é a reação que tem a energia de ativação mais elevada? (2) O diagrama (b) mostra a representação gráfica de uma reação de primeira ordem a duas temperaturas diferentes. Qual é a reta que corresponde à temperatura mais alta?

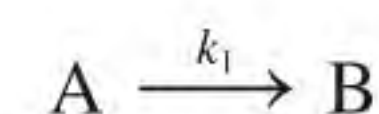
ln $k$ — $1/T$ (a)    ln $[A]_t$ — $t$ (b)

**13.38** Para as mesmas concentrações, a reação

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$$

é $1{,}50 \times 10^3$ vezes mais rápida a 250°C do que a 150°C. Calcule a energia de ativação desta reação. Admita que o fator de frequência é constante.

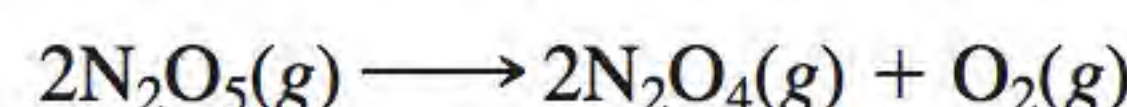
**13.39** Algumas reações são descritas como paralelas porque o reagente forma simultaneamente produtos diferentes com constantes de velocidade diferentes. Um exemplo é

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

e

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

As energias de ativação são 45,3 kJ/mol para $k_1$ e 69,8 kJ/mol para $k_2$. Se as constantes de velocidade forem iguais a 320 K, a que temperatura $k_1/k_2 = 2{,}00$?

**13.40** A variação da constante de velocidade com a temperatura para a reação de primeira ordem:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

é dada na tabela a seguir. Determine graficamente a energia de ativação da reação.

| $T$ (K) | $k$ ($s^{-1}$) |
|---|---|
| 298 | $1{,}74 \times 10^{-5}$ |
| 308 | $6{,}61 \times 10^{-5}$ |
| 318 | $2{,}51 \times 10^{-4}$ |
| 328 | $7{,}59 \times 10^{-4}$ |
| 338 | $2{,}40 \times 10^{-3}$ |

**13.41** O fator de frequência $A$ para a reação

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

é $8{,}7 \times 10^{12}$ $s^{-1}$ e a energia de ativação é 63 kJ/mol. Qual é a constante de velocidade desta reação a 75°C?

**13.42** A constante de velocidade para uma reação de primeira ordem é $4{,}60 \times 10^{-4}$ $s^{-1}$ a 350°C. Calcule a temperatura para a qual a constante de velocidade será $8{,}80 \times 10^{-4}$ $s^{-1}$, sabendo que a energia de ativação é 104 kJ/mol.

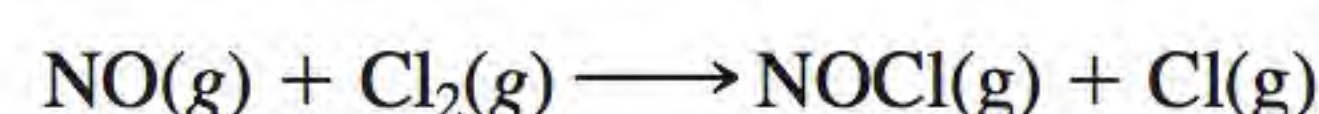
**13.43** As constantes de velocidade de algumas reações duplicam a cada aumento de 10 graus na temperatura. Admita que uma dada reação ocorre a 295 K e a 350 K. Qual deverá ser o valor da energia de ativação da reação para que a constante de velocidade duplique conforme descrito?

**13.44** Considere a reação de primeira ordem

$$CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$$

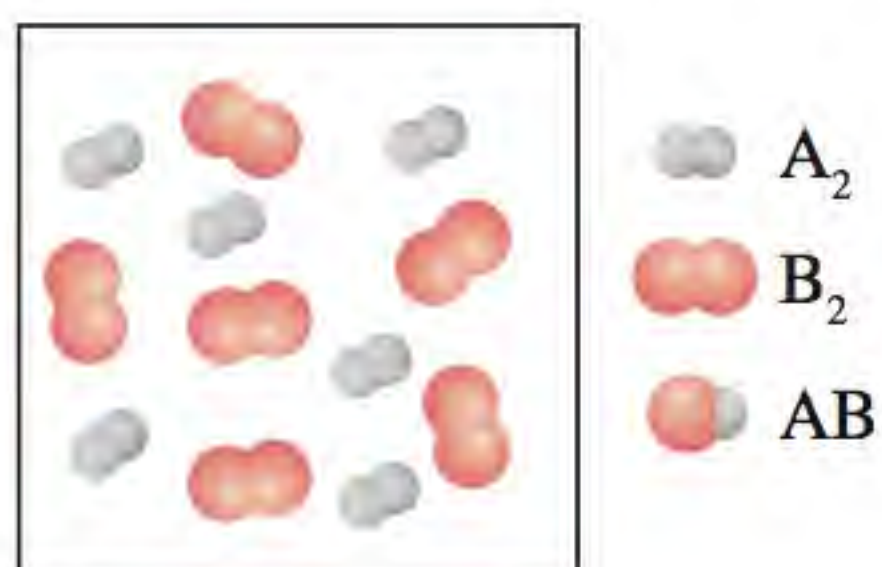
O fator de frequência e a energia de ativação da reação são $3{,}98 \times 10^{13}$ $s^{-1}$ e 161 kJ/mol, respectivamente; calcule a constante de velocidade a 600°C.

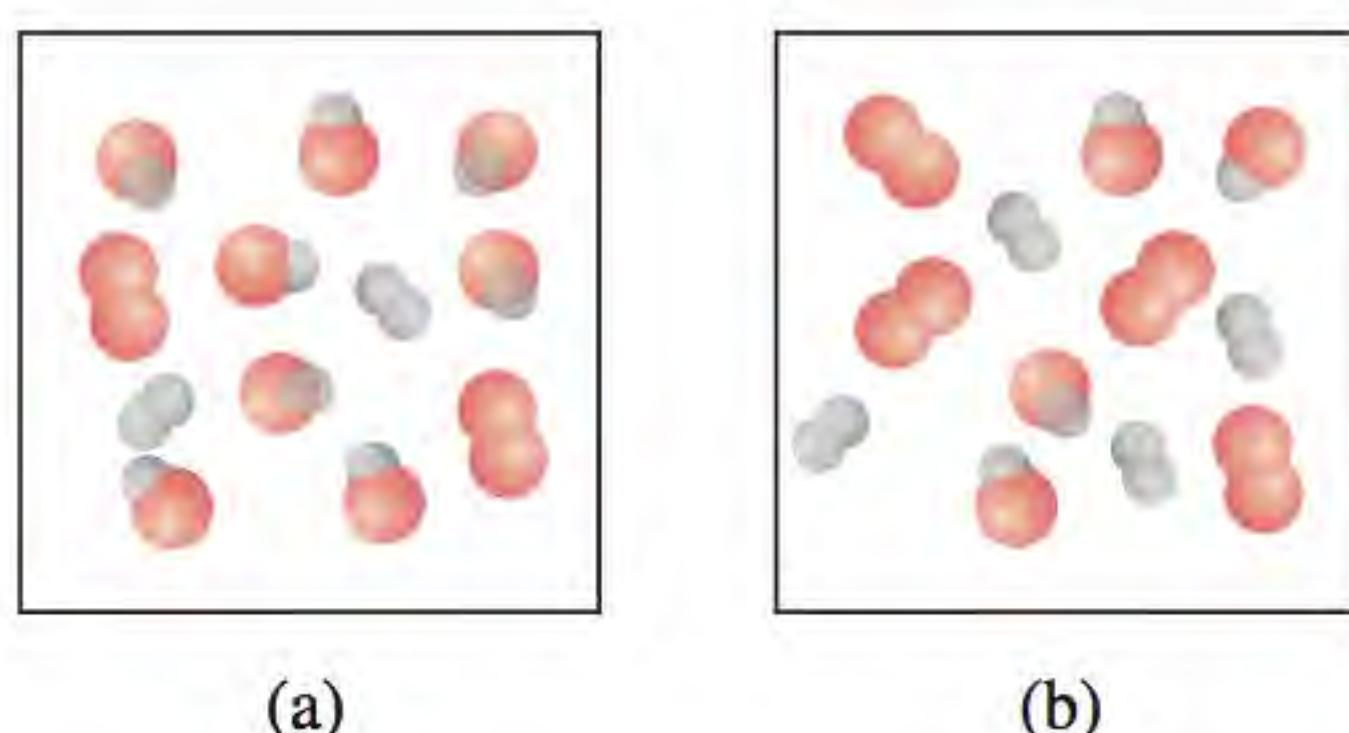
**13.45** Considere a reação de segunda ordem

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g) + Cl(g)$$

O fator de frequência e a energia de ativação da reação são $4,0 \cdot 10^9/M \times s$ e 85 kJ/mol, respectivamente; calcule a constante de velocidade a 500°C.

**13.46** A frequência em que três grilos grilam é $2,0 \times 10^2$ por minuto a 27°C mas apenas 39,6 por minuto a 5°C. Utilize estes dados para calcular a "energia de ativação" para o processo de grilagem. (*Sugestão:* A razão das frequências é igual à razão das constantes de frequência.)

**13.47** O seguinte diagrama descreve o estado inicial da reação $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$.

$A_2$
$B_2$
AB

Suponha que a reação ocorre a duas temperaturas conforme mostrado a seguir. Qual é a imagem que representa o resultado à temperatura mais elevada? (A reação tem a mesma duração a ambas as temperaturas.)

(a) (b)

## Mecanismos de reação

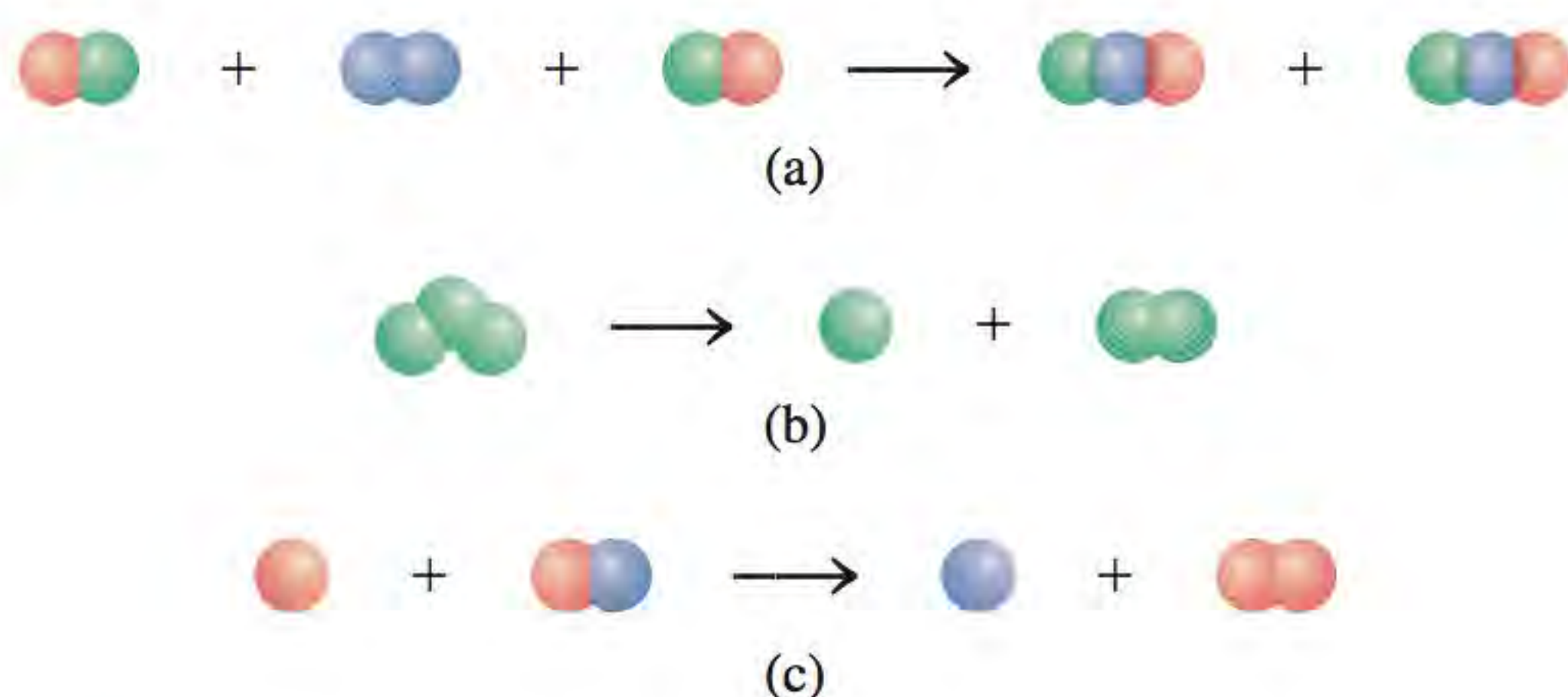
### *Questões de revisão*

**13.48** O que se entende por mecanismo de uma reação? Defina etapa elementar. O que é a molecularidade de uma reação?

**13.49** Classifique as seguintes reações elementares como unimoleculares, bimoleculares ou trimoleculares:

(a)

(b)

(c)

**13.50** As reações podem ser classificadas em unimoleculares, bimoleculares e assim por diante. Por que não existem reações zero-moleculares? Explique por que são raras as reações trimoleculares.

**13.51** Determine a molecularidade e escreva a lei de velocidade para cada uma das seguintes etapas elementares:

(a) $X \longrightarrow$ produtos
(b) $X + Y \longrightarrow$ produtos
(c) $X + Y + Z \longrightarrow$ produtos
(d) $X + X \longrightarrow$ produtos
(e) $X + 2Y \longrightarrow$ produtos

**13.52** O que se entende por etapa determinante da velocidade de uma reação? Faça uma analogia com fatos do dia a dia para ilustrar o significado do termo "determinante da velocidade".

**13.53** A equação que representa a combustão do etano ($C_2H_6$) é

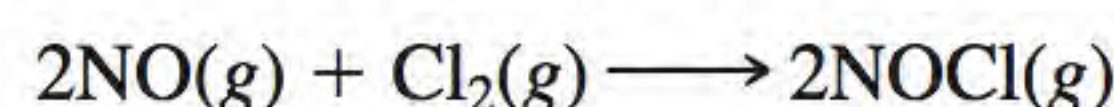
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

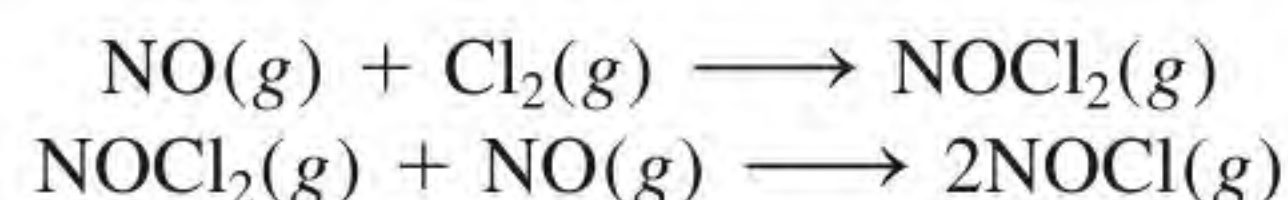
Explique por que é pouco provável que esta equação corresponda a uma etapa elementar.

**13.54** Qual das seguintes espécies não pode ser isolada no decorrer de uma reação: complexo ativado, produto ou intermediário?

### *Problemas*

**13.55** A lei de velocidade para a reação

$$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

é dada por velocidade = $k[NO][Cl_2]$. (a) Qual é a ordem da reação? (b) Foi proposto um mecanismo para esta reação que envolve as seguintes etapas:

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

Se o mecanismo proposto está correto, que conclusões podemos tirar acerca das velocidades relativas das duas etapas elementares?

**13.56** Verificou-se experimentalmente que para a reação $X_2 + Y + Z \longrightarrow XY + XZ$ a duplicação da concentração de $X_2$ dobra a velocidade da reação, a triplicação da concentração de Y triplica a velocidade da reação e a duplicação da concentração de Z não afeta a velocidade. (a) Qual é a lei de velocidade para esta reação? (b) Por que a alteração da concentração de Z não tem qualquer influência na velocidade da reação? (c) Sugira um mecanismo para a reação que seja compatível com a lei de velocidade.

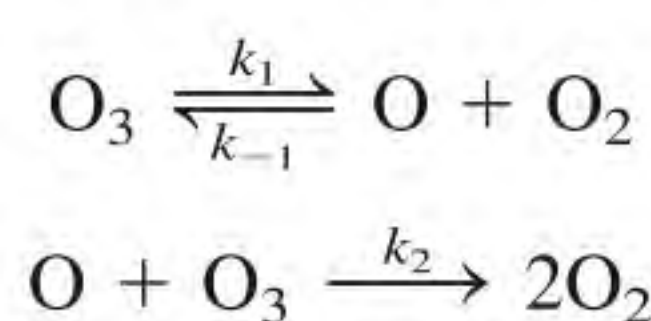
**13.57** A lei de velocidade para a decomposição do ozônio para formar oxigênio molecular

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

é

$$\text{velocidade} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

O mecanismo proposto para este processo é:

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O + O_2$$
$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Deduza a lei de velocidade a partir destas etapas elementares. Explicite quais são as aproximações que você utilizou ao deduzir essa lei de velocidade. Expli-

que por que a velocidade diminui com o aumento da concentração de $O_2$.

**13.58** A lei de velocidade para a reação

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

é velocidade $= k[H_2][NO]^2$. Qual dos seguintes mecanismos não é compatível com a expressão da velocidade observada?

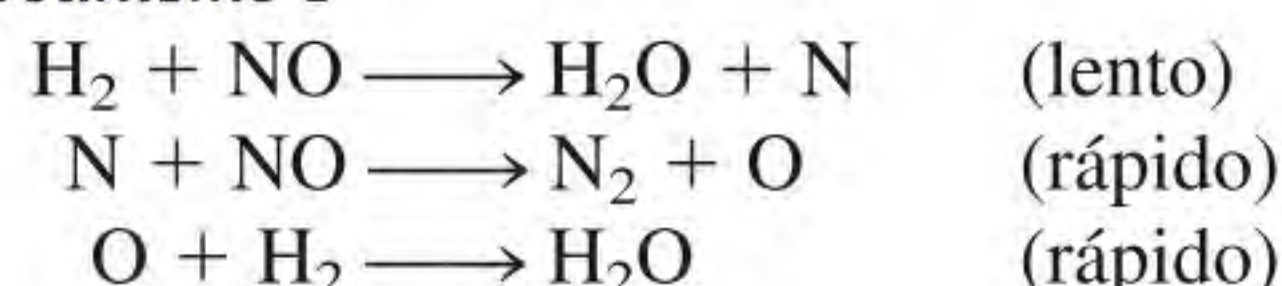
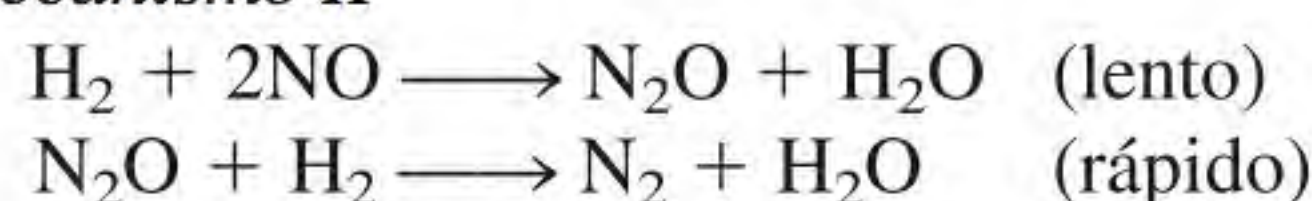
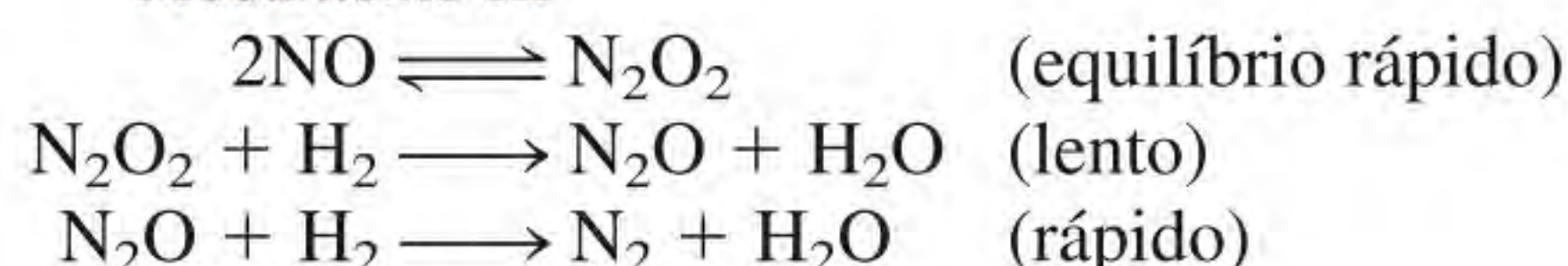
*Mecanismo I*

$H_2 + NO \longrightarrow H_2O + N$ (lento)
$N + NO \longrightarrow N_2 + O$ (rápido)
$O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (rápido)

*Mecanismo II*

$H_2 + 2NO \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lento)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

*Mecanismo III*

$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (equilíbrio rápido)
$N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lento)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

## Catálise

### *Questões de revisão*

**13.59** De que modo um catalisador aumenta a velocidade de uma reação?

**13.60** Quais são as características de um catalisador?

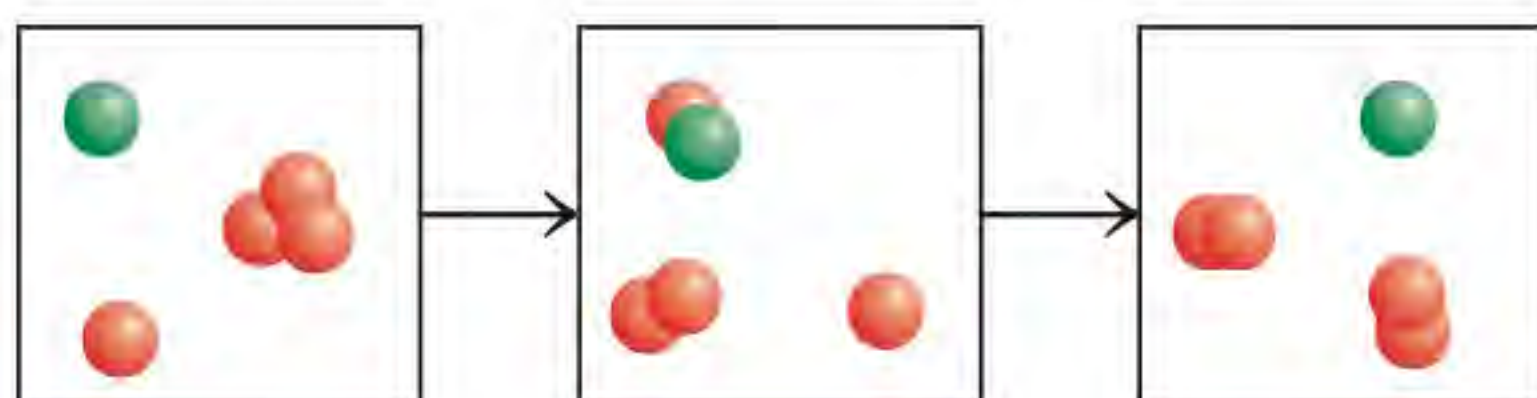
**13.61** Sabe-se que uma determinada reação é lenta à temperatura ambiente. É possível acelerar a reação sem modificar a temperatura?

**13.62** Faça uma distinção entre catálise homogênea e catálise heterogênea. Descreva três processos industriais importantes que utilizem a catálise heterogênea.

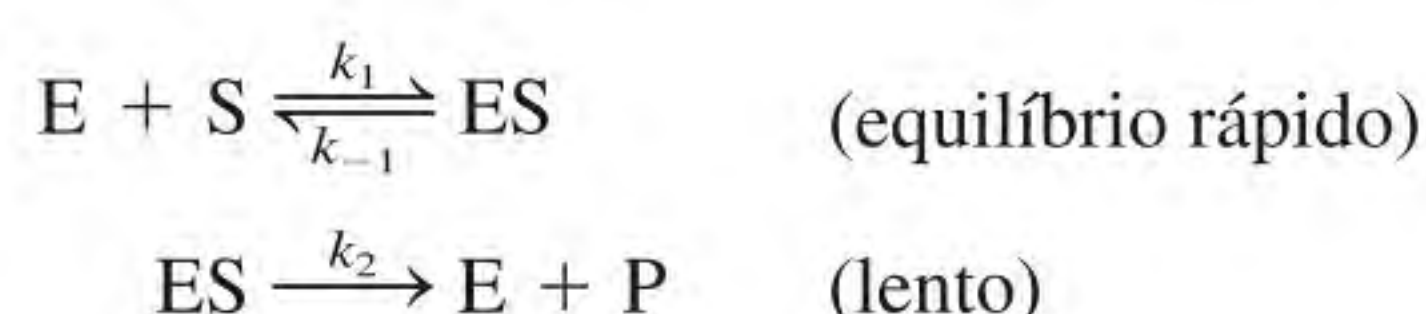
**13.63** As reações catalisadas por enzimas são exemplos de catálise homogênea ou catálise heterogênea? Explique.

**13.64** As concentrações das enzimas no interior das células são normalmente muito baixas. Qual é o significado biológico deste fato?

### *Problemas*

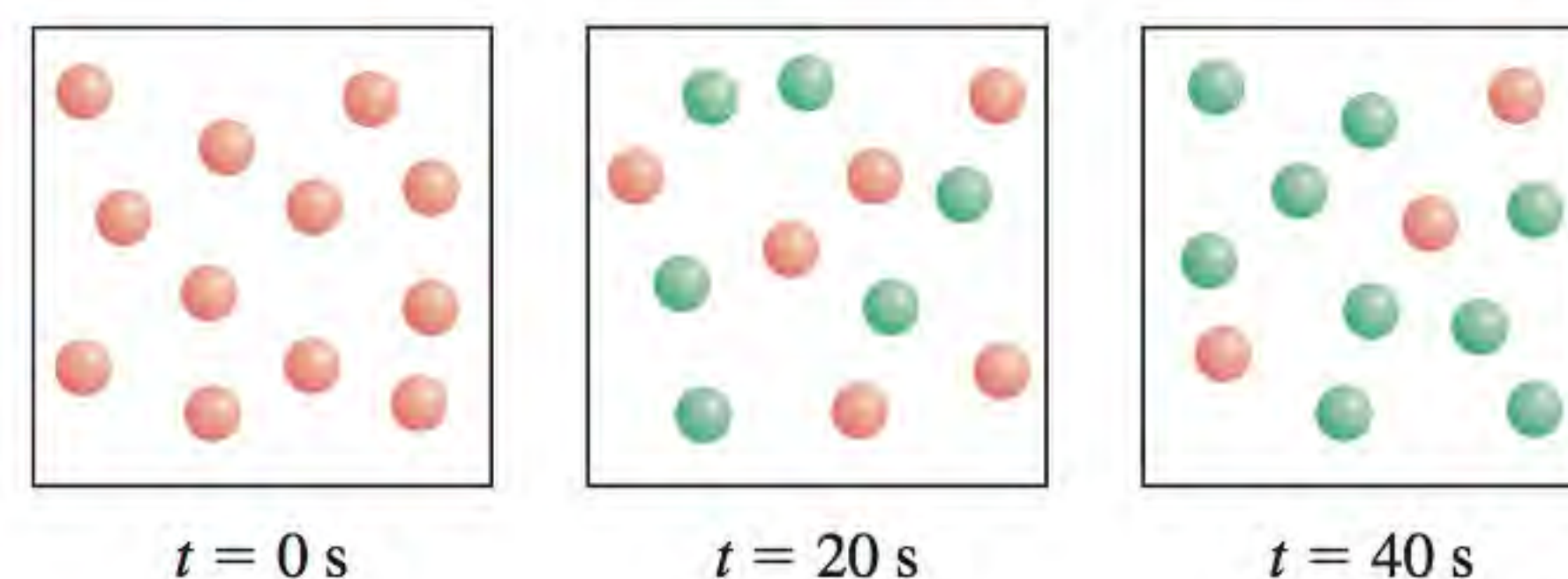
**13.65** O diagrama apresentado a seguir representa um mecanismo em duas etapas. (a) Escreva a equação de cada etapa e da reação total. (b) Identique o intermediário e o catalisador. O código de cores é A = verde e B = vermelho.

**13.66** Considere o seguinte mecanismo para uma reação com catálise enzimática

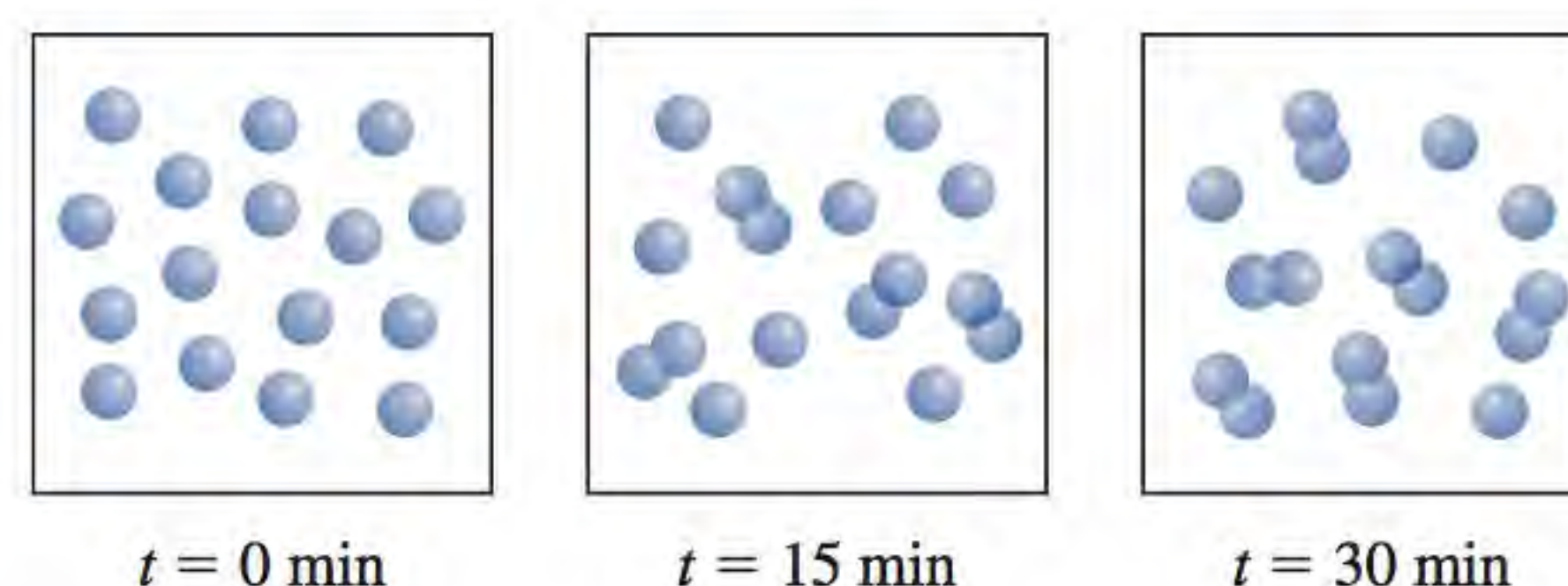
$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \quad \text{(equilíbrio rápido)}$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \quad \text{(lento)}$$

Deduza uma expressão para a lei de velocidade da reação em função das concentrações de E e S. (*Sugestão:* para encontrar [ES], lembre-se de que, no equilíbrio, a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa.)

## Problemas adicionais

**13.67** Os seguintes diagramas representam o progresso da reação A $\longrightarrow$ B, em que as esferas vermelhas representam moléculas de A, e as esferas verdes, moléculas de B. Calcule a constante de velocidade da reação.

$t$ = 0 s $t$ = 20 s $t$ = 40 s

**13.68** Os seguintes diagramas representam o progresso da reação $2A \longrightarrow A_2$. Determine se a reação é de primeira ordem ou de segunda ordem e calcule a constante de velocidade.

$t$ = 0 min $t$ = 15 min $t$ = 30 min

**13.69** Sugira procedimentos experimentais que permitam medir as velocidades das seguintes reações:

(a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

(b) $Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2Cl^-(aq)$

(c) $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

(d) $C_2H_5I(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(aq) + H^+(aq) + I^-(aq)$

**13.70** Indique quatro fatores que influenciam a velocidade de uma reação.

**13.71** "A constante de velocidade para a reação

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

é $1{,}64 \times 10^{-6}/M \cdot s$." O que torna incompleta esta afirmação?

**13.72** O volume de um catalisador (de forma esférica) utilizado em um determinado processo industrial de catálise heterogênea é 10,0 $cm^3$. Calcule a área da superfície do catalisador. Se esta esfera for dividida em oito esferas iguais, cada uma com um volume de 1,25 $cm^3$, qual é a área da superfície total das esferas? Em qual das duas configurações geométricas o catalisador é mais eficiente? (A área da superfície de uma esfera é $4\pi r^2$, onde $r$ é o raio da esfera.) Com base nesta análise, explique por que em certas situações é perigoso trabalhar em silos de armazenagem de cereais.

**13.73** Utilize os valores do Exemplo 13.5 para determinar graficamente o tempo de meia-vida da reação.

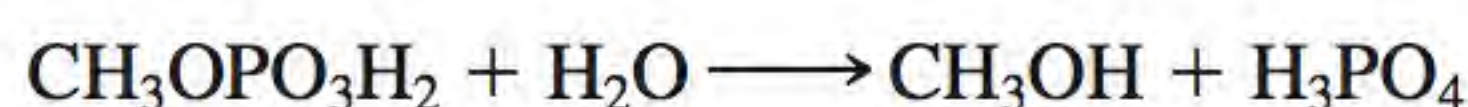
**13.74** Os seguintes dados foram obtidos para a reação entre o hidrogênio e o óxido nítrico a 700ºC:

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

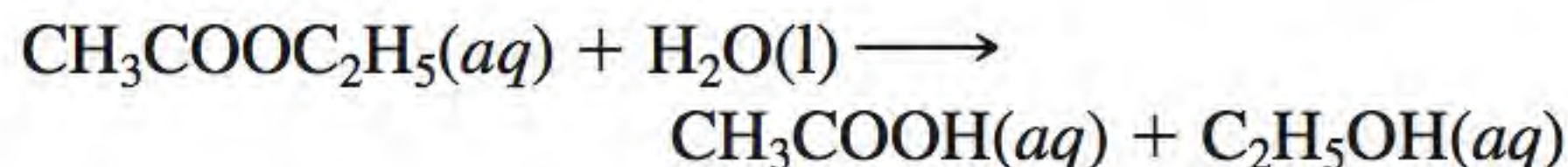
| Experimento | $[H_2]$ | $[NO]$ | Velocidade inicial ($M$/s) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,010 | 0,025 | $2,4 \times 10^{-6}$ |
| 2 | 0,0050 | 0,025 | $1,2 \times 10^{-6}$ |
| 3 | 0,010 | 0,0125 | $0,60 \times 10^{-6}$ |

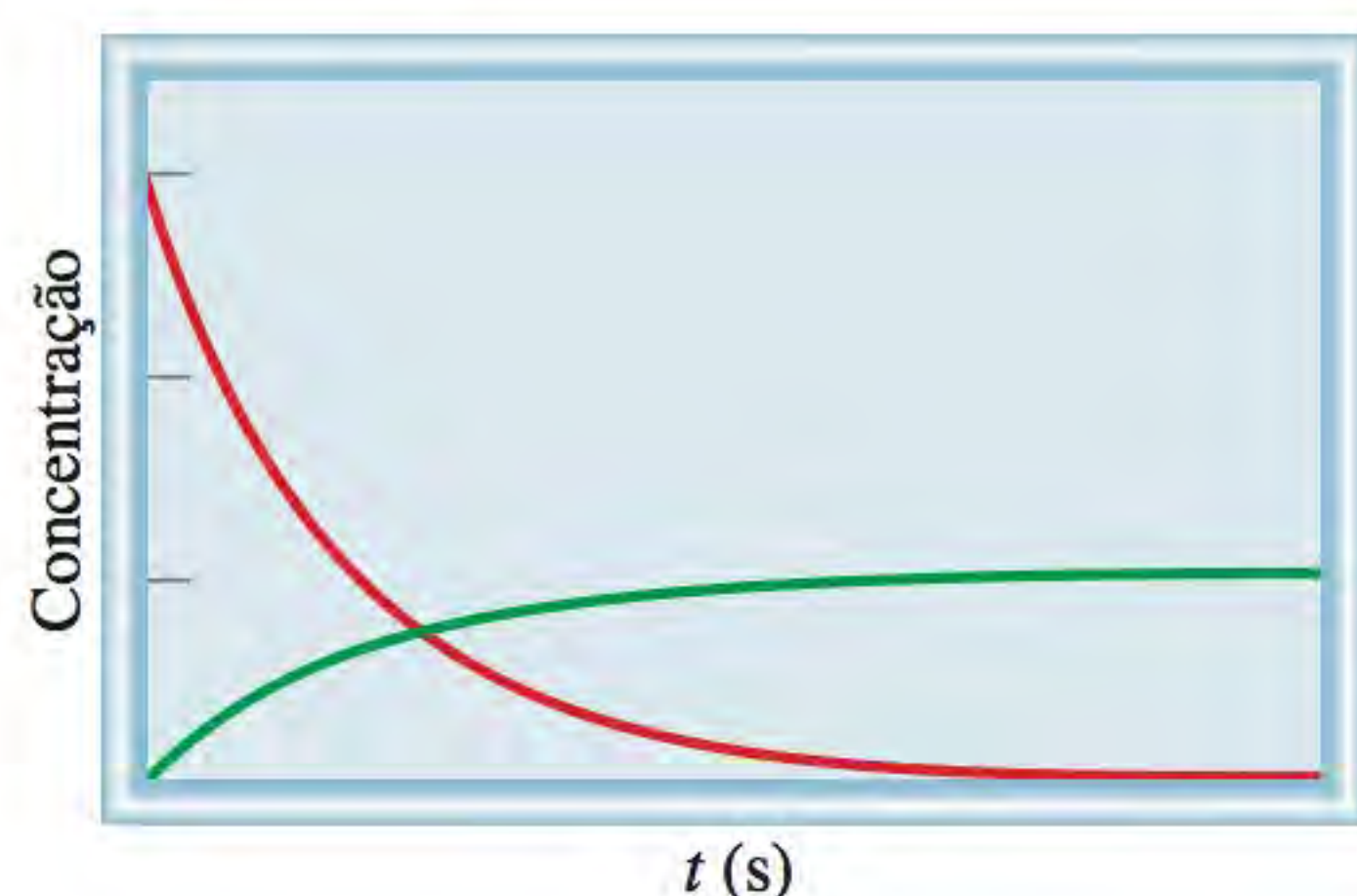
(a) Determine a ordem da reação. (b) Calcule a constante de velocidade. (c) Sugira um mecanismo plausível que esteja de acordo com a lei de velocidade. (*Sugestão:* suponha o átomo de oxigênio como intermediário.)

**13.75** O metilfosfato reage com a água quando aquecido em solução ácida:

$$CH_3OPO_3H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3PO_4$$

Se a reação ocorrer em água enriquecida com $^{18}O$, no final da reação o isótopo oxigênio-18 surge no ácido fosfórico mas não no metanol. O que esta observação indica em relação ao mecanismo da reação?

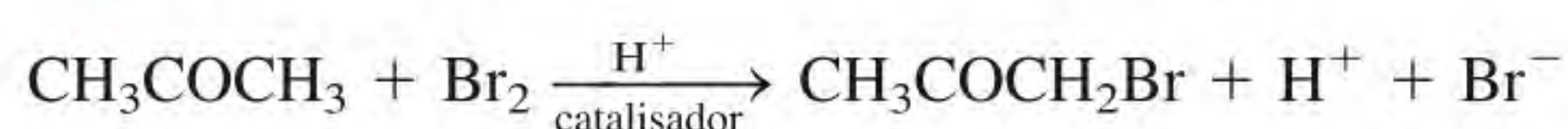
**13.76** A velocidade da reação

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

apresenta características de uma cinética de primeira ordem – isto é, velocidade = $k[CH_3COOC_2H_5]$ – apesar de se tratar de uma reação de segunda ordem (de primeira ordem em relação a $CH_3COOC_2H_5$ e de primeira ordem em relação a $H_2O$). Explique.

**13.77** Qual das seguintes equações descreve melhor o diagrama apresentado a seguir: (a) $A \longrightarrow B$, (b) $A \longrightarrow 3B$, (c) $3A \longrightarrow B$?



**13.78** A reação $2A + 3B \longrightarrow C$ é de primeira ordem em relação a A e em relação a B. A velocidade é $4,1 \times 10^{-4}$ $M$/s quando as concentrações iniciais são $[A] = 1,6 \times 10^{-2}$ $M$ e $[B] = 2,4 \times 10^{-3}$ $M$. Calcule a constante de velocidade da reação.

**13.79** A bromação da acetona é catalisada por ácido:

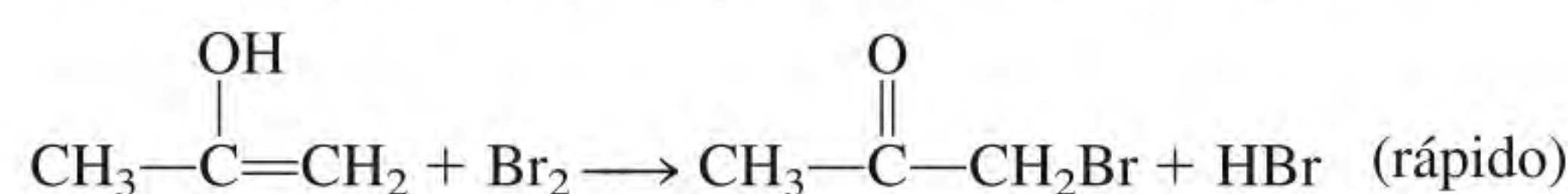
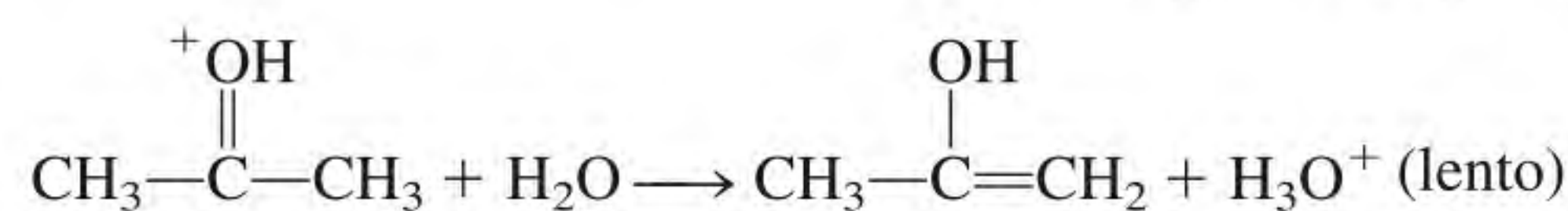
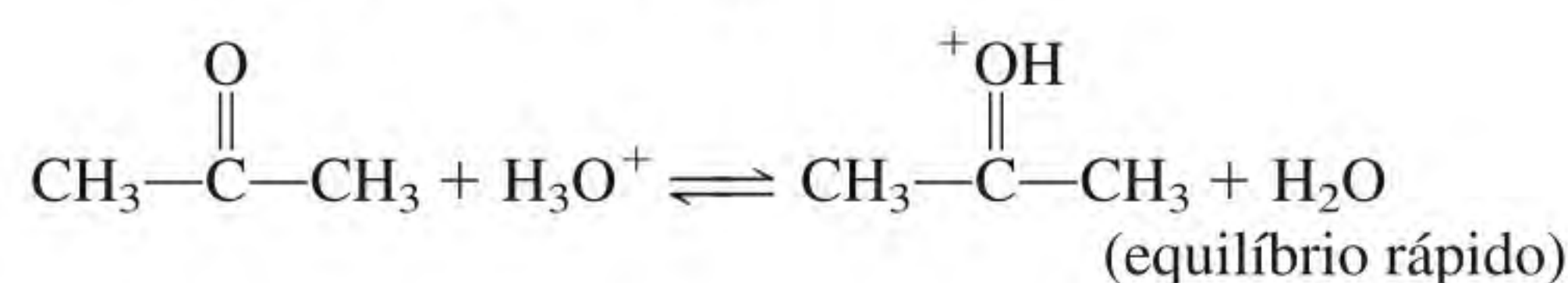
$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{catalisador}]{H^+} CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

Mediu-se a velocidade de consumo de bromo para diferentes concentrações de acetona, bromo e íons $H^+$ a uma determinada temperatura:

| | $[CH_3COCH_3]$ | $[Br_2]$ | $[H^+]$ | Velocidade de consumo de $Br_2$ ($M$/s) |
|---|---|---|---|---|
| (1) | 0,30 | 0,050 | 0,050 | $5,7 \times 10^{-5}$ |
| (2) | 0,30 | 0,10 | 0,050 | $5,7 \times 10^{-5}$ |
| (3) | 0,30 | 0,050 | 0,10 | $1,2 \times 10^{-4}$ |
| (4) | 0,40 | 0,050 | 0,20 | $3,1 \times 10^{-4}$ |
| (5) | 0,40 | 0,050 | 0,050 | $7,6 \times 10^{-5}$ |

(a) Qual é a lei de velocidade da reação? (b) Calcule a constante de velocidade. (c) O seguinte mecanismo foi proposto para a reação:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{^+OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \quad \text{(equilíbrio rápido)}$$

$$CH_3-\overset{\overset{^+OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + H_3O^+ \quad \text{(lento)}$$

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + HBr \quad \text{(rápido)}$$

Mostre que a lei de velocidade deduzida a partir do mecanismo é coerente com a lei de velocidade obtida em (a).

**13.80** A decomposição de $N_2O$ em $N_2$ e $O_2$ é uma reação de primeira ordem. O tempo de meia-vida é de $3,58 \times 10^3$ min a 730°C. Calcule a pressão total do gás após o tempo de meia-vida se a pressão inicial de $N_2O$ for 2,10 atm a 730°C. Admita que o volume total permanece constante.

**13.81** A reação $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ é lenta em solução aquosa, mas pode ser catalisada pelo íon $Fe^{3+}$. Escreva um mecanismo em duas etapas plausível para esta reação, sabendo que $Fe^{3+}$ pode oxidar $I^-$ e que $Fe^{2+}$ pode reduzir $S_2O_8^{2-}$. Explique por que a reação não catalisada é lenta.

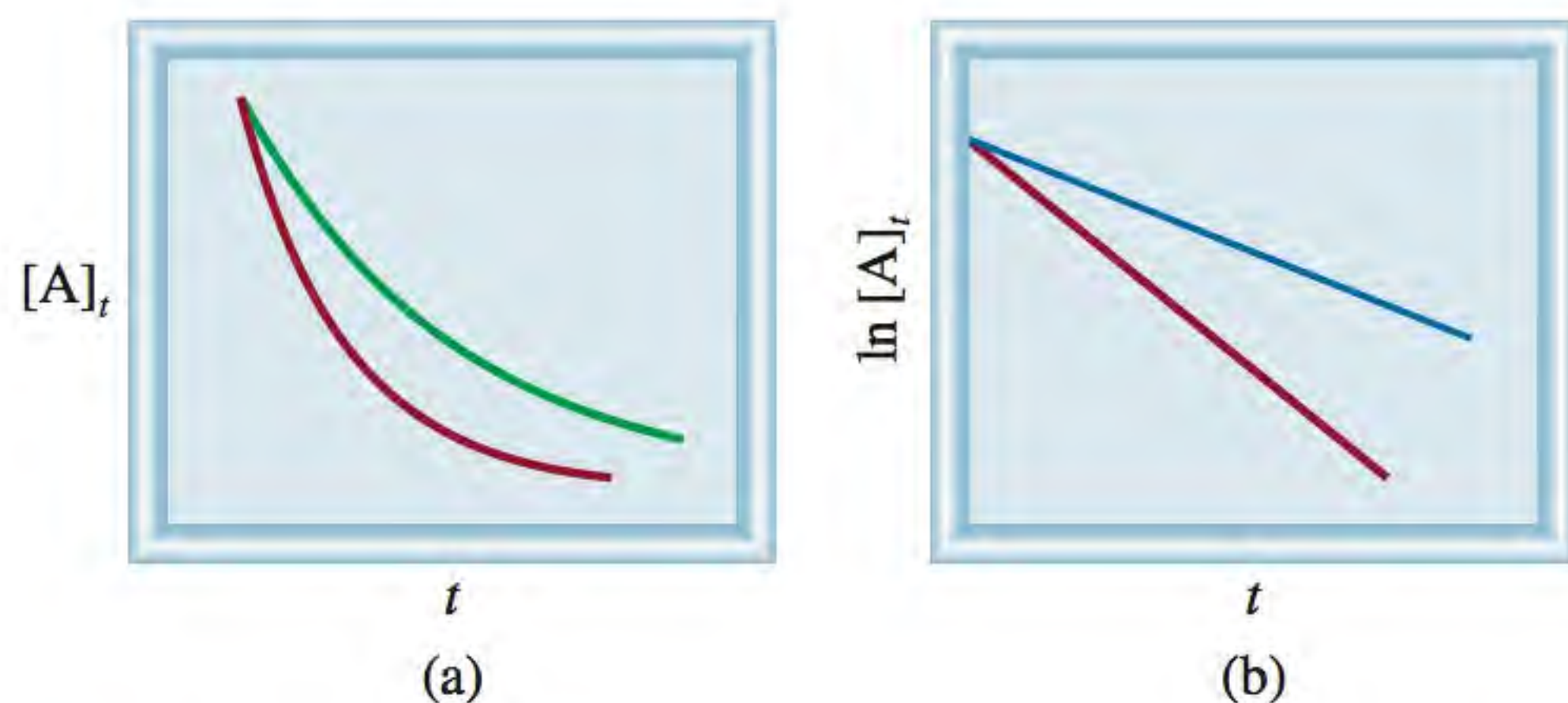
**13.82** Quais são as unidades da constante de velocidade para uma reação de terceira ordem?

**13.83** A lei de velocidade integrada para uma reação de ordem zero $A \longrightarrow B$ é $[A]_t = [A]_0 - kt$. (a) Faça um esboço das seguintes representações gráficas: (i) velocidade em função de $[A]_t$ e (ii) $[A]_t$ em função de $t$. (b) Deduza uma expressão para o tempo de meia-vida da reação. (c) Calcule o tempo em meias-vidas para o qual a lei de velocidade já não é válida, isto é, quando $[A]_t = 0$.

**13.84** Um recipiente contém uma mistura de dois compostos, A e B, que se decompõem segundo uma cinética de primeira ordem. Os tempos de meia-vida são de 50,0 min para A e de 18,0 min para B. Se as concentrações de A e de B forem iguais no início, que tempo será necessário para que a concentração de A seja quatro vezes maior que a concentração de B?

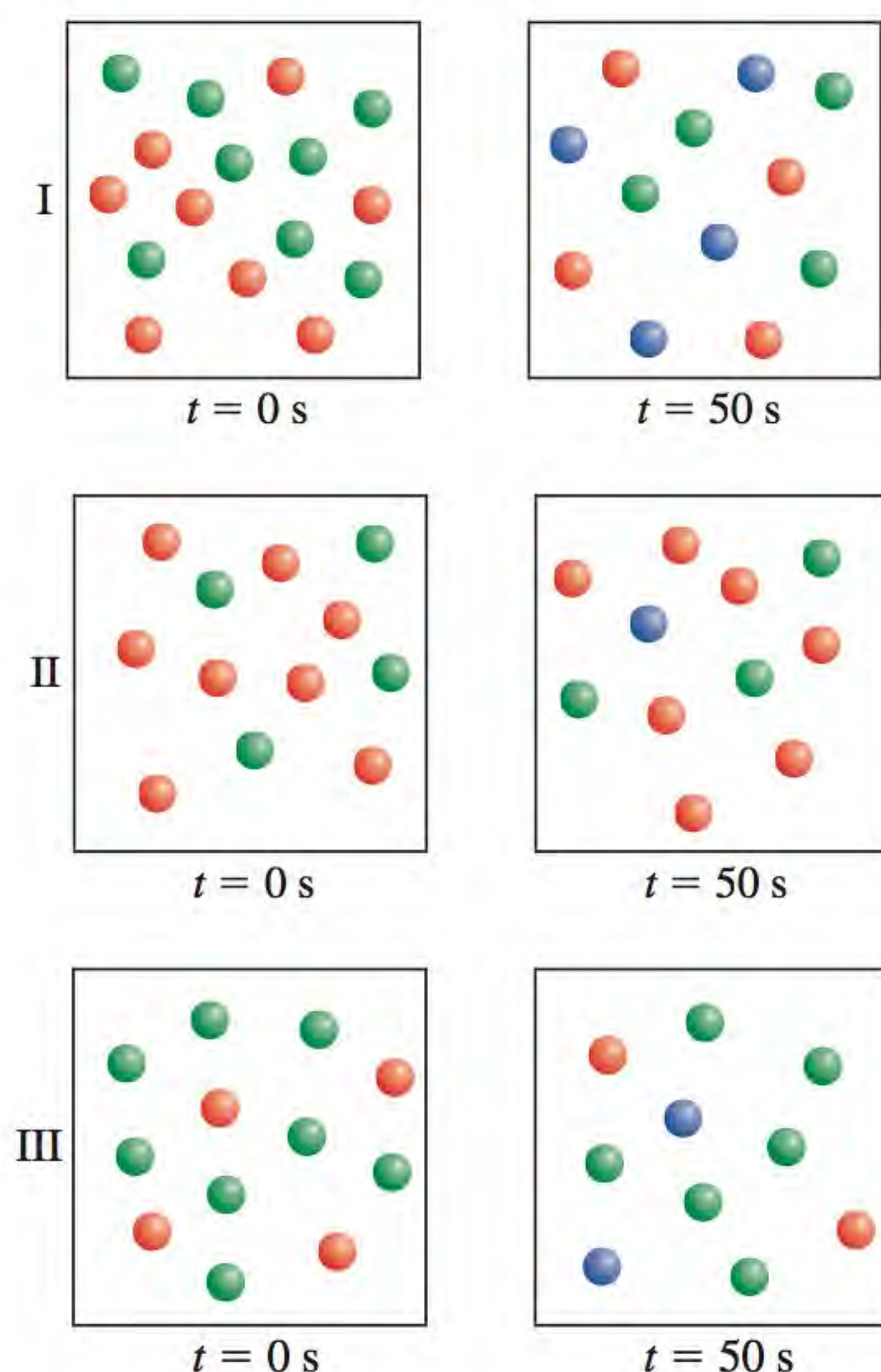
**13.85** Mostra-se a seguir a representação gráfica da concentração de reagente em função do tempo de duas reações de primeira ordem à mesma temperatura. Para cada caso, determine qual é a reação que tem a constante de velocidade mais elevada.

$[A]_t$ — $t$ (a)

$\ln [A]_t$ — $t$ (b)

**13.86** Os diagramas a seguir representam a reação A + B ⟶ C levada a cabo sob diferentes concentraçãoes iniciais de A e de B. Determine a lei de velocidade da reação. (Os códigos das cores são A = vermelho, B = verde, C = azul.)

I: $t = 0$ s; $t = 50$ s

II: $t = 0$ s; $t = 50$ s

III: $t = 0$ s; $t = 50$ s

**13.87** Com relação ao Exemplo 13.5, explique como você mediria experimentalmente a pressão parcial do azometano em função do tempo.

**13.88** A lei de velocidade da reação $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ é velocidade = $k[NO_2]^2$. Qual das seguintes alterações afetará o valor de $k$? (a) Duplicação da pressão de $NO_2$. (b) Realização da reação em um solvente orgânico. (c) Duplicação do volume do recipiente. (d) Diminuição da temperatura. (e) Adição de um catalisador.

**13.89** A reação de $G_2$ com $E_2$ para formar 2EG é exotérmica enquanto a reação de $G_2$ com $X_2$ para formar 2XG é endotérmica. Sabendo que a energia de ativação da reação exotérmica é maior do que a da reação endotérmica, faça em uma mesma figura os esboços dos perfis de energia potencial para estas duas reações.

**13.90** Os trabalhadores da indústria nuclear utilizam como regra prática o fato de que a radioatividade proveniente de uma amostra não causará danos após 10 vezes o tempo de meia-vida. Calcule a fração de uma amostra radioativa que permanece intacta após este período. (*Sugestão*: Os decaimentos radioativos obedecem a uma cinética de primeira ordem.)

**13.91** Comente sucintamente o efeito de um catalisador: (a) na energia de ativação, (b) no mecanismo da reação, (c) na entalpia da reação, (d) na velocidade da reação direta, (e) na velocidade da reação inversa.

**13.92** Ao adicionar 6 g de Zn em grânulos a um recipiente com uma solução de HCl 2 *M* à temperatura ambiente, observa-se a liberação de hidrogênio gasoso. Diga se a velocidade de liberação do hidrogênio gasoso aumenta, diminui ou não é afetada como resultado de cada uma das seguintes alterações (mantendo sempre constante o volume de ácido): (a) utilizam-se 6 g de Zn em pó; (b) utilizam-se 4 g de Zn em grânulos; (c) utiliza-se ácido acético 2 *M* em vez de HCl 2 *M*; (d) aumenta-se a temperatura para 40ºC.

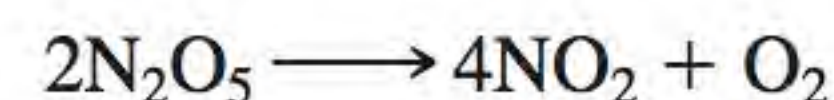
**13.93** Rigorosamente falando, a lei de velocidade da reação derivada no Problema 13.74 só é aplicável para certas concentrações de $H_2$. A expressão geral da lei de velocidade para esta reação toma a forma

$$\text{velocidade} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{1 + k_2[H_2]}$$

onde $k_1$ *e* $k_2$ são constantes. Deduza as expressões da lei de velocidade para concentrações de hidrogênio muito elevadas e muito baixas. Alguma das expressões que você derivou é análoga à apresentada no Problema 13.74?

**13.94** Uma determinada reação de primeira ordem fica 35,5% completa em 4,90 min a 25°C. Qual é a sua constante de velocidade?

**13.95** Estudou-se a reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio no solvente tetracloreto de carbono ($CCl_4$) a uma determinada temperatura:

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

| $[N_2O_5]$ | Velocidade inicial (*M*/s) |
|---|---|
| 0,92 | $0{,}95 \times 10^{-5}$ |
| 1,23 | $1{,}20 \times 10^{-5}$ |
| 1,79 | $1{,}93 \times 10^{-5}$ |
| 2,00 | $2{,}10 \times 10^{-5}$ |
| 2,21 | $2{,}26 \times 10^{-5}$ |

Determine graficamente a lei de velocidade para a reação e calcule a constante de velocidade da reação.

**13.96** A decomposição térmica de $N_2O_5$ obedece a uma cinética de primeira ordem. A 45°C, a representação gráfica de $\ln[N_2O_5]$ em função de $t$ é uma linha reta com uma inclinação de $-6{,}18 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$. Calcule o tempo de meia-vida da reação.

**13.97** Quando uma mistura de metano e bromo é exposta à luz visível, a reação é lenta e ocorre de acordo com:

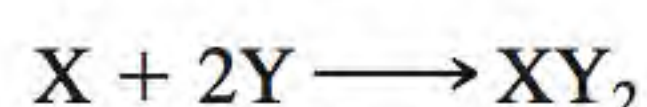
$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Sugira um mecanismo plausível para esta reação. (*Sugestão:* o vapor de bromo é vermelho-acastanhado; o metano é incolor.)

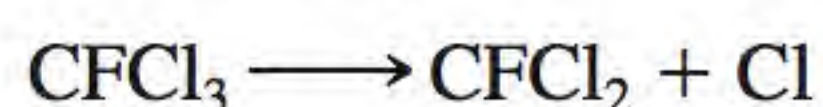
**13.98** A velocidade da reação entre o $H_2$ e o $I_2$ para formar HI (discutida na página 598) aumenta com o aumento da intensidade da luz visível. (a) Explique por que este fato sustenta experimentalmente o mecanismo em duas etapas apresentado. (A cor do vapor de $I_2$ é mostrada na página 504.) (b) Explique por que a luz visível não tem efeito sobre a formação dos átomos de H.

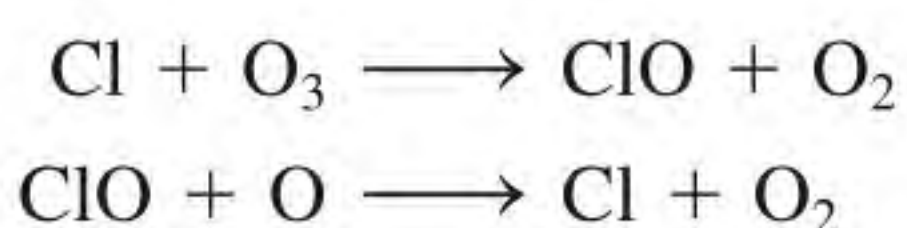
**13.99** A velocidade de desintegração do carbono-14 de uma amostra obtida a partir de uma árvore jovem é 0,260 desintegrações por segundo por grama de amostra. Outra amostra, preparada a partir de um objeto recuperado em uma escavação arqueológica, tem uma velocidade de desintegração de 0,186 desintegrações por segundo por grama de amostra. Qual é a idade desse objeto? (*Sugestão:* veja o texto *Química em Ação* na página 588.)

**13.100** Considere a seguinte etapa elementar:

$$X + 2Y \longrightarrow XY_2$$

(a) Qual é a lei de velocidade para esta reação? (b) Se a velocidade inicial de formação de $XY_2$ for $3{,}8 \times 10^{-3}$ $M$/s e as concentrações iniciais de X e Y forem 0,26 $M$ e 0,88 $M$, respectivamente, qual é a constante de velocidade da reação?

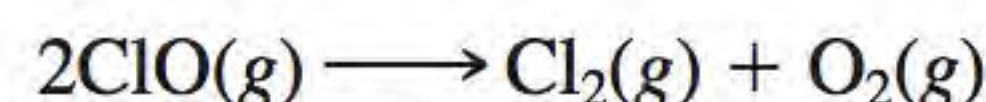
**13.101** Nos últimos anos, tem sido observada uma diminuição significativa do ozônio na estratosfera causada pelos clorofluorcarbonetos (CFC). Uma molécula de um CFC, por exemplo, o $CFCl_3$, é decomposta pela radiação UV de acordo com:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

Os átomos de cloro reativos que assim se formam reagem com o ozônio do seguinte modo:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

O átomo de O provém da decomposição fotoquímica de moléculas de $O_2$.

(a) Indique a reação global para as duas últimas etapas. (b) Qual é o papel do Cl e do ClO na reação? (c) A espécie F não tem importância neste mecanismo. Por quê? (d) Uma sugestão para reduzir a concentração de átomos de cloro é introduzir na estratosfera hidrocarbonetos como ($C_2H_6$). Como funcionaria esta solução? (e) Esboce os diagramas de energia potencial em função do progresso da reação para as reações não catalisada e catalisada (pelo Cl) de destruição do ozônio: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$. Use os dados termodinâmicos apresentados no Apêndice 3 para determinar se a reação é exotérmica ou endotérmica.

**13.102** O óxido de cloro (ClO), que tem um papel importante na diminuição do ozônio (veja o Problema 13.101), sofre um rápido decaimento à temperatura ambiente de acordo com a equação:

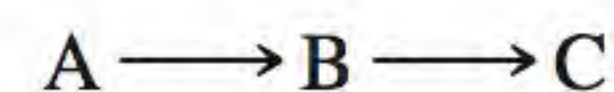
$$2ClO(g) \longrightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$$

A partir dos resultados listados na tabela, determine a ordem da reação e calcule a constante de velocidade para a reação.

| Tempo (s) | [ClO] ($M$) |
|---|---|
| $0{,}12 \times 10^{-3}$ | $8{,}49 \times 10^{-6}$ |
| $0{,}96 \times 10^{-3}$ | $7{,}10 \times 10^{-6}$ |
| $2{,}24 \times 10^{-3}$ | $5{,}79 \times 10^{-6}$ |
| $3{,}20 \times 10^{-3}$ | $5{,}20 \times 10^{-6}$ |
| $4{,}00 \times 10^{-3}$ | $4{,}77 \times 10^{-6}$ |

**13.103** Considere as duas reações de primeira ordem competitivas: $X \longrightarrow Y$ com uma constante de velocidade $k_1$ e $X \longrightarrow Z$ com uma constante de velocidade $k_2$. Sabendo que, a 40°C, a razão $k_1/k_2$ é igual a 8,0, calcule esta razão para a temperatura de 300°C. Admita que os fatores de frequência das duas reações são iguais.

**13.104** Considere um automóvel equipado com um conversor catalítico. Os primeiros cinco minutos após o arranque são os mais poluidores. Por quê?

**13.105** Considere as reações sucessivas, nas quais A é convertido em B, que é seguidamente convertido em C.

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Admitindo que as duas etapas são de primeira ordem, esboce na mesma figura as variações de [A], [B] e [C] em função do tempo.

**13.106** O hidrogênio e o monocloreto de iodo reagem da seguinte maneira:

$$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$$

A lei de velocidade da reação é velocidade $= k[H_2][ICl]$. Sugira um mecanismo possível para a reação.

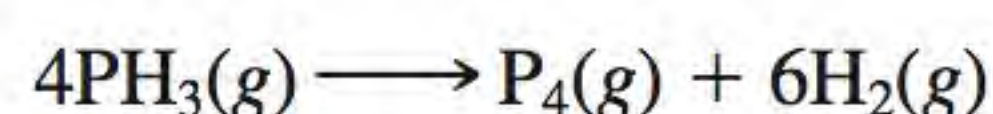
**13.107** A lei de velocidade para a seguinte reação

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

é velocidade $= k[NO_2]^2$. Sugira um mecanismo plausível para a reação, sabendo que a espécie instável $NO_3$ é um intermediário.

**13.108** O plutônio-239 radioativo ($t_{\frac{1}{2}} = 2{,}44 \times 10^5$ ano) é usado em reatores nucleares e bombas atômicas. Se em uma bomba atômica pequena há $5{,}0 \times 10^2$ g deste isótopo, qual será o tempo necessário para que esta substância decaia para $1{,}0 \times 10^2$ g, quantidade suficientemente pequena para tornar a bomba inofensiva?

**13.109** Muitas reações envolvendo catálise heterogênea são de ordem zero; isto é, velocidade $= k$. Um exemplo deste tipo de reação é a decomposição da fosfina ($PH_3$) na presença de tungstênio (W):

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Observou-se experimentalmente que quando a pressão da fosfina é suficientemente elevada (≥ 1 atm), a reação é independente de $[PH_3]$. Explique esta observação.

**13.110** O tálio (I) é oxidado pelo cério (IV) do seguinte modo:

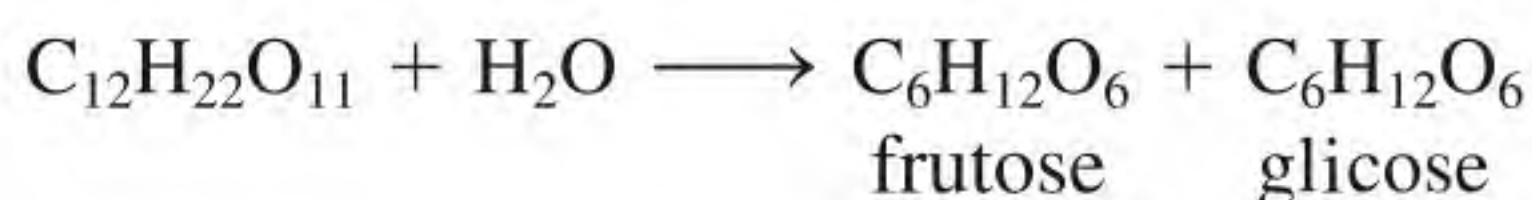
$$Tl^+ + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

As etapas elementares, na presença de Mn (II), são as seguintes:

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Ce^{4+} + Mn^{3+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Tl^{+} + Mn^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + Mn^{2+}$$

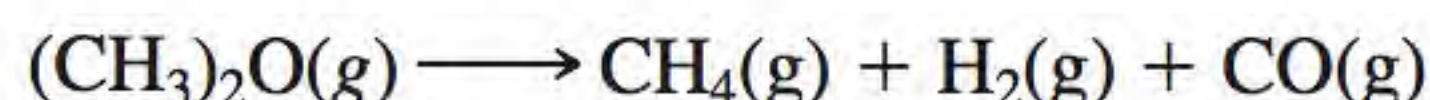
(a) Identifique o catalisador, os intermediários e a etapa determinante da velocidade, sabendo que a lei de velocidade é dada por velocidade = $k[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$. (b) Explique por que a reação é lenta na ausência do catalisador. (c) Classifique o tipo de catálise (homogênea ou heterogênea).

**13.111** A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), comumente chamada de açúcar, sofre um processo de hidrólise (reação com a água) com formação de frutose ($C_6H_{12}O_6$) e glicose ($C_6H_{12}O_6$):

$$\underset{}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{frutose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glicose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Esta reação tem grande importância na indústria de confeitaria, devido a dois fatos: a frutose é mais doce que a sacarose e a mistura de frutose e glicose, conhecida como *açúcar invertido*, não cristaliza. Assim, os doces que contêm o açúcar invertido são do tipo caramelo, enquanto os que contêm os cristais de sacarose são quebradiços. (a) A partir dos resultados listados no quadro, determine a ordem da reação. (b) Quanto tempo será necessário para hidrolisar 95% de sacarose? Explique por que a lei de velocidade não inclui $[H_2O]$ apesar de a água ser um reagente.

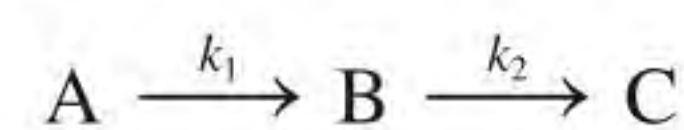
| Tempo (min) | $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ |
|---|---|
| 0 | 0,500 |
| 60,0 | 0,400 |
| 96,4 | 0,350 |
| 157,5 | 0,280 |

**13.112** A constante de velocidade de primeira ordem da decomposição do dimetiléter

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

é $3,2 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 450°C. A reação é realizada em um recipiente de volume constante e inicialmente apenas o dimetiléter está presente, sendo a pressão de 0,350 atm. Qual é o valor da pressão após 8,0 min? Admita um comportamento ideal.

**13.113** A 25°C, a constante de velocidade da reação que consome o ozônio $O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$ é $7,9 \times 10^{-15}$ $cm^3$/molécula · s. Expresse a constante de velocidade em unidades de $1/M \cdot s$.

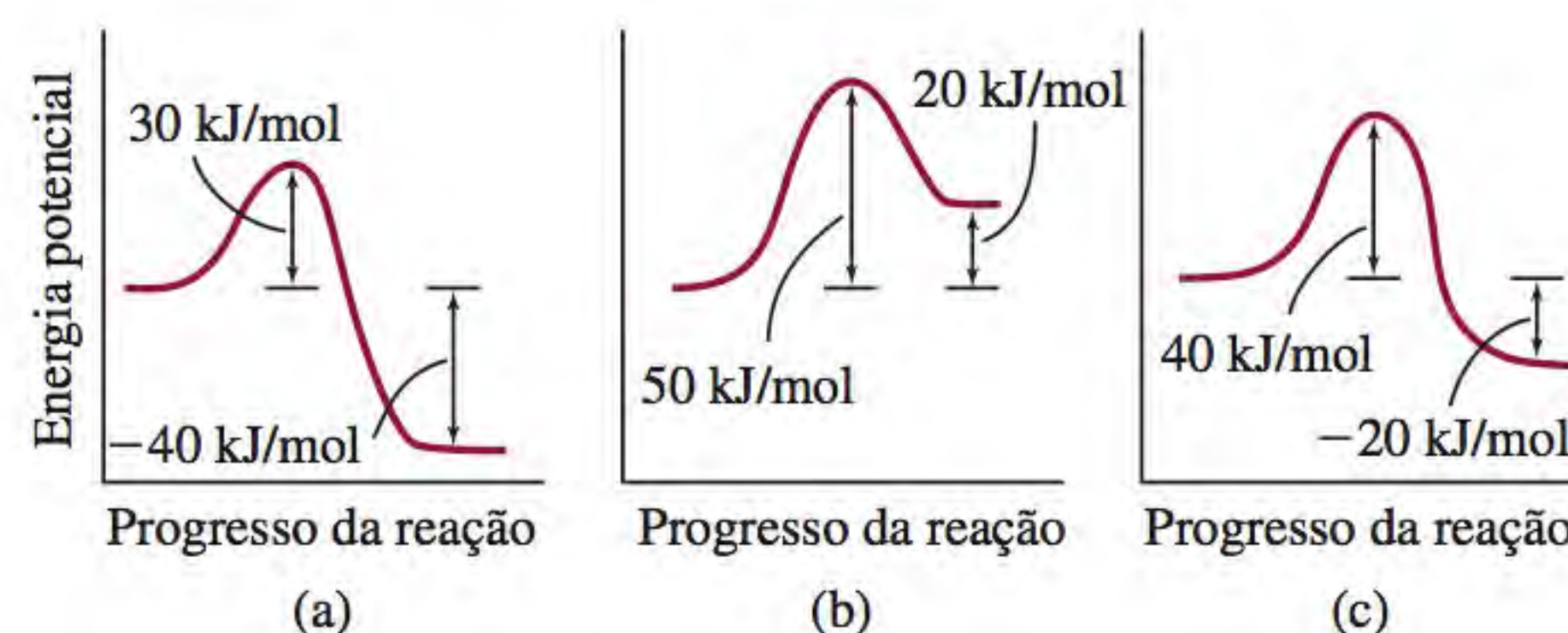
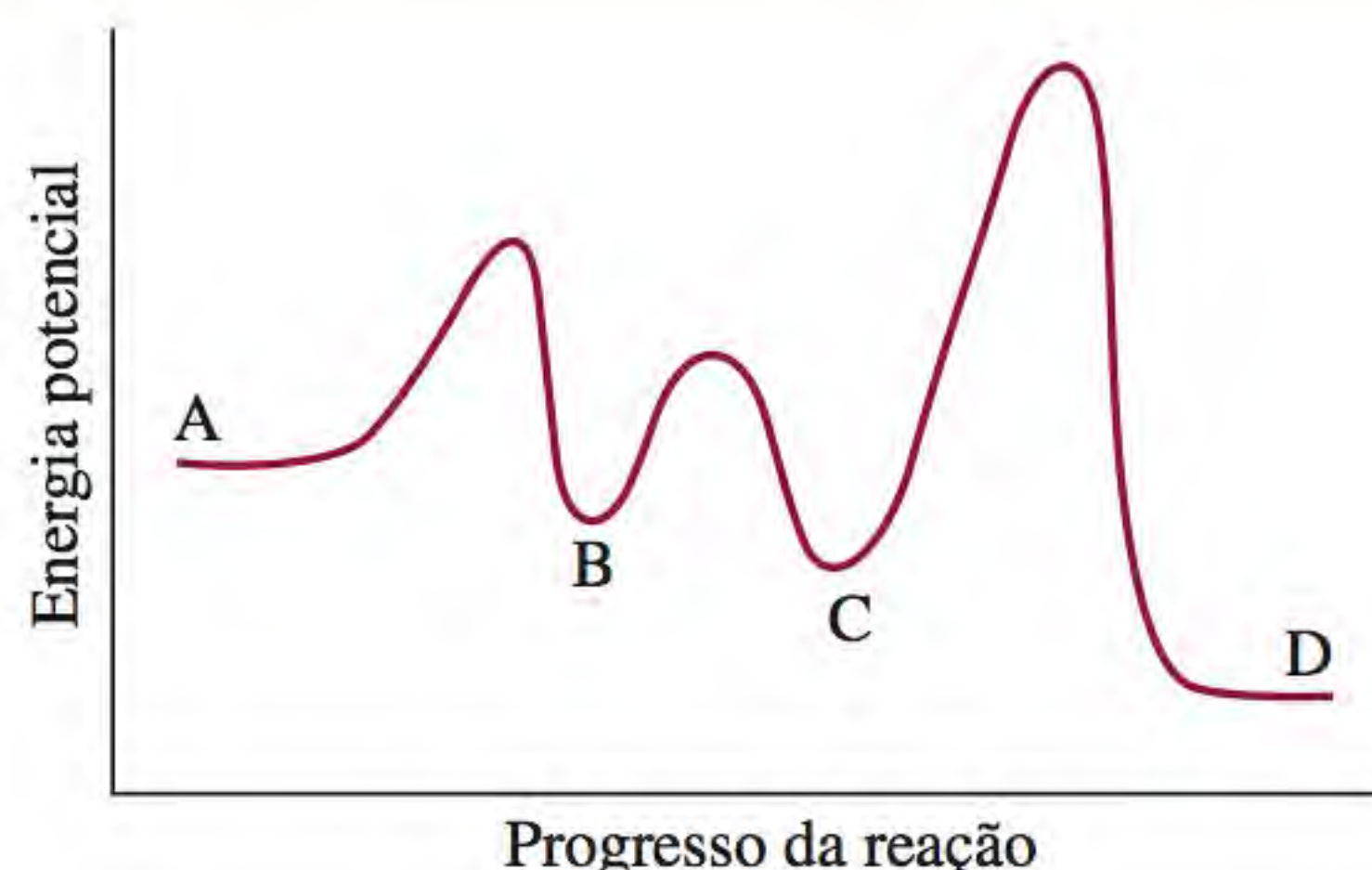
**13.114** Considere as seguintes etapas elementares para a reação:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

(a) Escreva uma expressão para a velocidade de transformação de B. (b) Deduza uma expressão para a concentração de B em condições de estado estacionário; isto é, quando a decomposição de B em C e a formação de B a partir de A ocorrem à mesma velocidade.

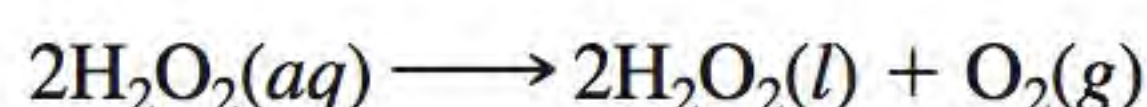
**13.115** O etanol é uma substância tóxica que, quando consumida em excesso, pode diminuir as funções respiratória e cardíaca pela interferência nos neurotransmissores do sistema nervoso. No corpo humano, o etanol é metabolizado a acetaldeído pela enzima álcool desidrogenase, o que causa a "ressaca". (a) Com base nos seus conhecimentos de cinética enzimática, explique por que a "embriaguez" (isto é, o consumo de muito álcool em pouco tempo) pode ser fatal. (b) O metanol é ainda mais tóxico que o etanol e também é metabolizado pela enzima álcool desidrogenase, com a formação de formaldeído, que pode causar cegueira ou a morte. O etanol é um antídoto para o envenenamento causado pelo metanol. Explique o funcionamento desse procedimento.

**13.116** O estrôncio-90, um isótopo radioativo, é o principal produto resultante da explosão de uma bomba atômica. Ele tem um tempo de meia-vida de 28,1 anos. (a) Calcule a constante de velocidade de primeira ordem para o decaimento nuclear. (b) Calcule a fração de $^{90}Sr$ que permanece intacta após 10 vezes o tempo de meia-vida. (c) Calcule o número de anos necessários para o desaparecimento de 99,0% de $^{90}Sr$.

**13.117** Considere os perfis de energia potencial para as três reações seguintes (da esquerda para a direita). (1) Ordene as velocidades das reações (da mais lenta para a mais rápida). (2) Calcule $\Delta H$ para cada uma das reações e determine quais são reações exotérmicas e quais são reações endotérmicas. Admita que todas as reações têm fatores de frequência muito semelhantes.

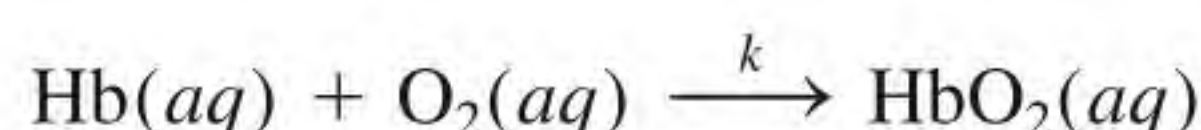
Energia potencial
30 kJ/mol
−40 kJ/mol
Progresso da reação
(a)
20 kJ/mol
50 kJ/mol
Progresso da reação
(b)
40 kJ/mol
−20 kJ/mol
Progresso da reação
(c)

**13.118** Considere o perfil de energia potencial para a reação A ⟶ D. (a) Quantas etapas elementares estão envolvidas? (b) Quantos intermediários surgem no decorrer da reação? (c) Qual é a etapa determinante da velocidade da reação? (d) A reação global é endotérmica ou exotérmica?

**13.119** Ocorreu um incêndio em uma fábrica especializada no refino de metais de transição como o titânio. Os bombeiros foram aconselhados a não usar água no combate ao fogo. Por quê?

**13.120** A energia de ativação para a decomposição do peróxido de hidrogênio

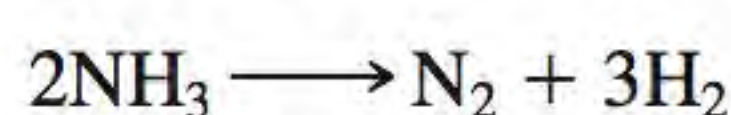
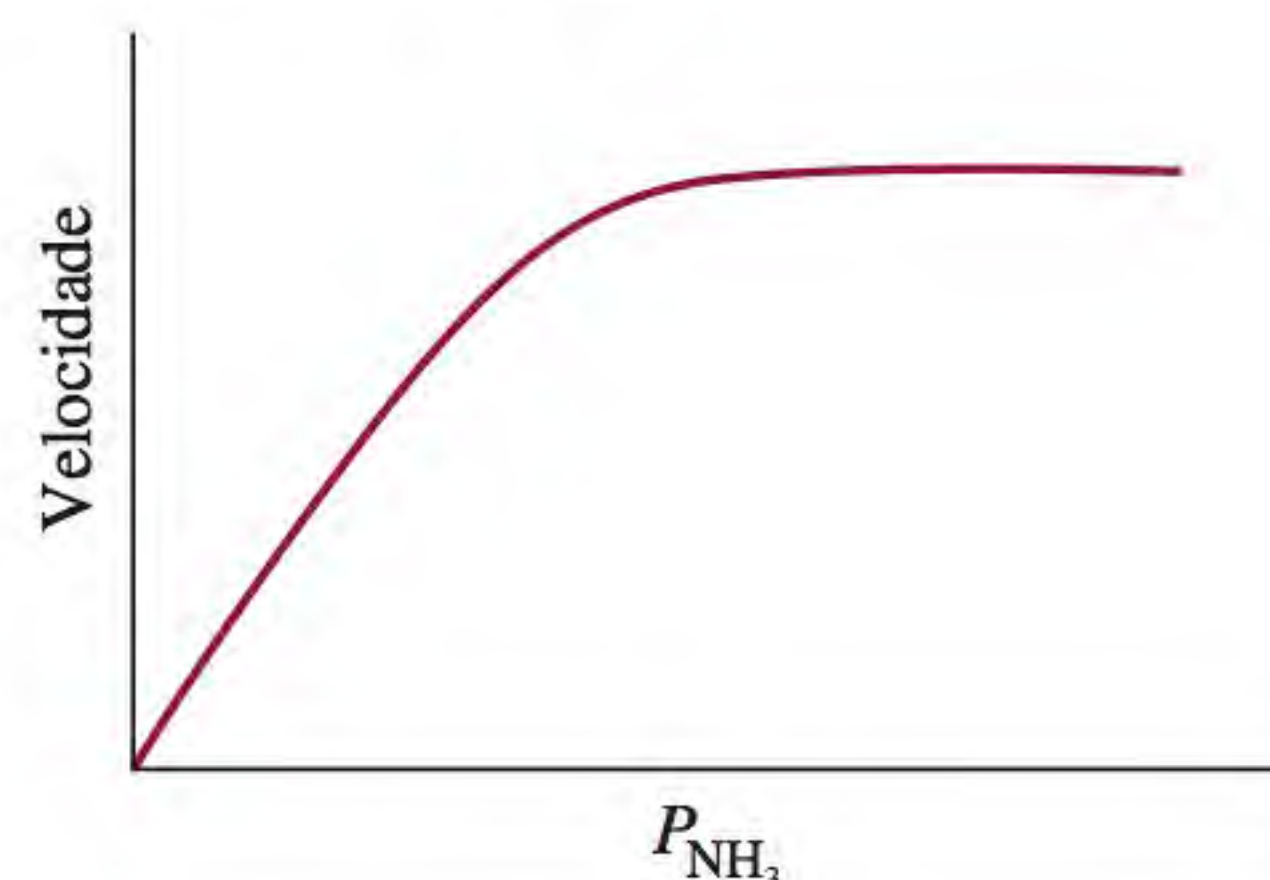
$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O_2(l) + O_2(g)$$

é 42 kJ/mol. Quando a reação é catalisada pela enzima catalase, o valor da energia de ativação é 7,0 kJ/mol. Calcule a temperatura à qual a reação não catalisada ocorreria à mesma velocidade que a decomposição catalisada a 20ºC. Admita que os fatores de frequência *A* são idênticos em ambos os casos.

**13.121** A *atividade* de uma amostra radioativa é o número de desintegrações nucleares por segundo que, por sua vez, é igual ao produto da constante de velocidade de primeira ordem pelo número de núcleos radioativos presentes. A unidade fundamental de radioatividade é o *curie* (Ci). 1 Ci corresponde exatamente a $3{,}70 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. Esta velocidade de decaimento é equivalente à de 1 g de rádio-226. Calcule a constante de velocidade e o tempo de meia-vida do decaimento do rádio. Calcule a atividade de uma amostra de 1,0 g de rádio após 500 anos. A massa molar do Ra-226 é 226,03 g/mol.

**13.122** A reação metabólica do oxigênio com a hemoglobina (Hb) para formar oxihemoglobina ($HbO_2$) dá-se de acordo com a equação simplificada

$$Hb(aq) + O_2(aq) \xrightarrow{k} HbO_2(aq)$$

para a qual a constante de velocidade de segunda ordem tem o valor de $2{,}1 \times 10^6 / M \cdot s$ a 37°C. (A reação é de primeira ordem em relação a Hb e $O_2$.) Para um adulto típico, a concentração de Hb e $O_2$ no sangue dos pulmões é de $8{,}0 \times 10^{-6}\ M$ e $1{,}5 \times 10^{-6}\ M$, respectivamente. (a) Calcule a velocidade de formação de $HbO_2$. (b) Calcule a velocidade de consumo de $O_2$. (c) Para satisfazer a necessidade do aumento da velocidade metabólica durante a prática de exercícios físicos, a velocidade de formação de $HbO_2$ aumenta para $1{,}4 \times 10^{-4}$ *M*/s. Qual deverá ser a concentração de oxigênio para manter esta velocidade de formação de $HbO_2$, admitindo que a concentração de Hb se mantém constante?

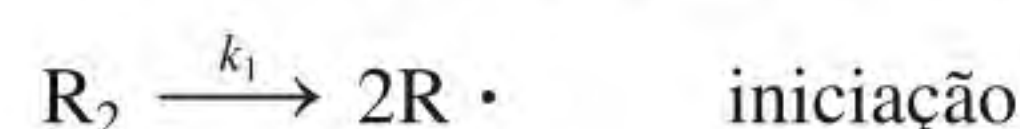
**13.123** A decomposição da amônia ocorre na superfície do tungstênio metálico a altas temperaturas de acordo com:

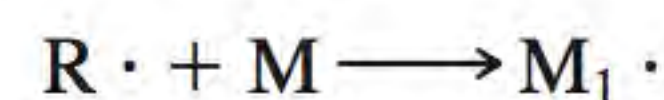
$$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

A partir da representação gráfica a seguir da velocidade da reação em função da pressão da amônia, descreva o mecanismo da reação.

**13.124** A seguinte expressão apresenta a dependência da meia-vida de uma reação ($t_{\frac{1}{2}}$) em relação à concentração inicial de reagente $[A]_0$:

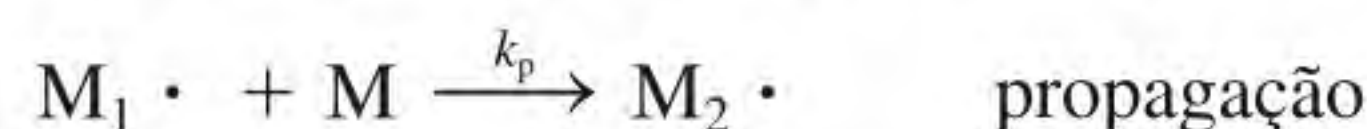
$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

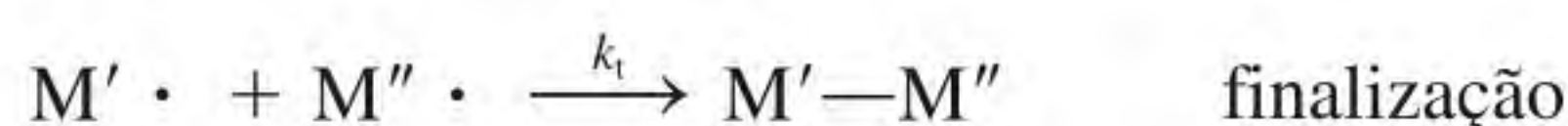
onde *n* é a ordem da reação. Verifique esta dependência nas reações de ordem zero, de primeira ordem e de segunda ordem.

**13.125** O polietileno tem muitas aplicações em objetos da nossa vida diária, desde tubos, garrafas, isolamentos elétricos, brinquedos e envelopes de correio. O polietileno é um *polímero*, ou seja, uma molécula de massa molar muito elevada, obtida pela junção de muitas moléculas de etileno. (O etileno é a unidade-base, ou monômero do polietileno.) A etapa de iniciação da polimerização é

$$R_2 \xrightarrow{k_i} 2R\cdot \qquad \text{iniciação}$$

A espécie $R\cdot$ (chamada de radical) reage com uma molécula de etileno (M) e gera um novo radical

$$R\cdot + M \longrightarrow M_1\cdot$$

A reação de $M_1\cdot$ com outro monômero leva ao crescimento ou à propagação da cadeia do polímero:

$$M_1\cdot + M \xrightarrow{k_p} M_2\cdot \qquad \text{propagação}$$

Esta etapa pode repetir-se com centenas de unidades de monômero. A propagação termina quando dois radicais se combinam.

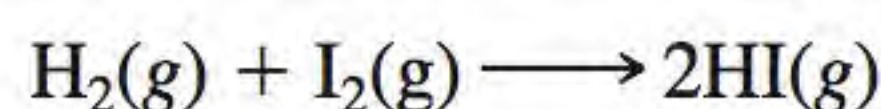
$$M'\cdot + M''\cdot \xrightarrow{k_t} M'{-}M'' \qquad \text{finalização}$$

O iniciador geralmente utilizado no processo de polimerização é o peróxido de benzoíla $[(C_6H_5COO)_2]$:

$$[(C_6H_5COO)_2] \longrightarrow 2C_6H_5COO\cdot$$

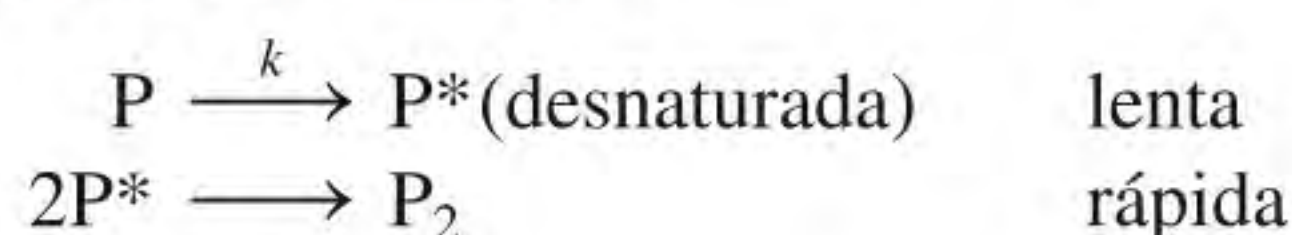
Trata-se de uma reação de primeira ordem. O tempo de meia-vida do peróxido de benzoíla a 100°C é 19,8 min. (a) Calcule a constante de velocidade da reação (em $min^{-1}$). (b) Qual é a energia de ativação (em kJ/mol) para a decomposição do peróxido de benzoíla se o tempo de meia-vida deste composto for de 7,30 h, ou 438 min, a 70°C? (c) Escreva as leis de velocidade para as etapas elementares do processo de polimerização e iden-

tifique os reagentes, os produtos e os intermediários. (d) Que condição tende a favorecer o crescimento de moléculas de polietileno longas com massa molar elevada?

**13.126** A constante de velocidade da reação na fase gasosa

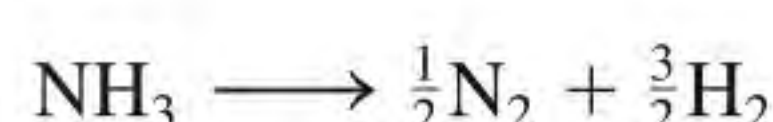
$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

é $2{,}42 \times 10^{-2}/M \cdot s$ a 400°C. Colocou-se inicialmente uma amostra equimolar de $H_2$ e de $I_2$ em um recipiente a 400°C e a pressão total é 1658 mmHg. (a) Qual é a velocidade inicial (*M*/min) de formação de HI? (b) Determine a velocidade de formação de HI e a concentração de HI (em molaridade) depois de decorridos 10,0 min.

**13.127** Uma molécula de proteína, P, com massa molar $\mathcal{M}$ dimeriza quando permanece em solução à temperatura ambiente. Um mecanismo plausível é o de que a molécula de proteína é primeiro desnaturada (isto é, perde a sua atividade devido a uma alteração na estrutura global) antes de dimerizar:

$$P \xrightarrow{k} P^*\text{(desnaturada)} \qquad \text{lenta}$$
$$2P^* \longrightarrow P_2 \qquad \text{rápida}$$

onde o asterisco representa uma molécula de proteína desnaturada. Derive uma expressão para a massa molar média (de P e $P_2$), $\overline{\mathcal{M}}$, em termos da concentração inicial de proteína $[P]_0$ e da concentração no momento *t*, $[P]_t$ e $\mathcal{M}$. Descreva como você determinaria *k* a partir das medições da massa molar.

**13.128** Quando a concentração de A na reação A ⟶ B se alterou de 1,20 *M* para 0,60 *M*, a meia-vida aumentou de 2,0 min para 4,0 min a 25°C. Calcule a ordem da reação e a constante de velocidade. (*Sugestão:* Use a equação do Problema 13.124.)

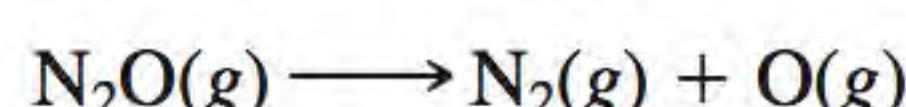
**13.129** A uma dada temperatura elevada, a amônia decompõe-se do seguinte modo em uma superfície de tungstênio metálico:

$$NH_3 \longrightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2$$

Os dados cinéticos estão expressos como a variação da meia-vida com a pressão inicial de $NH_3$:

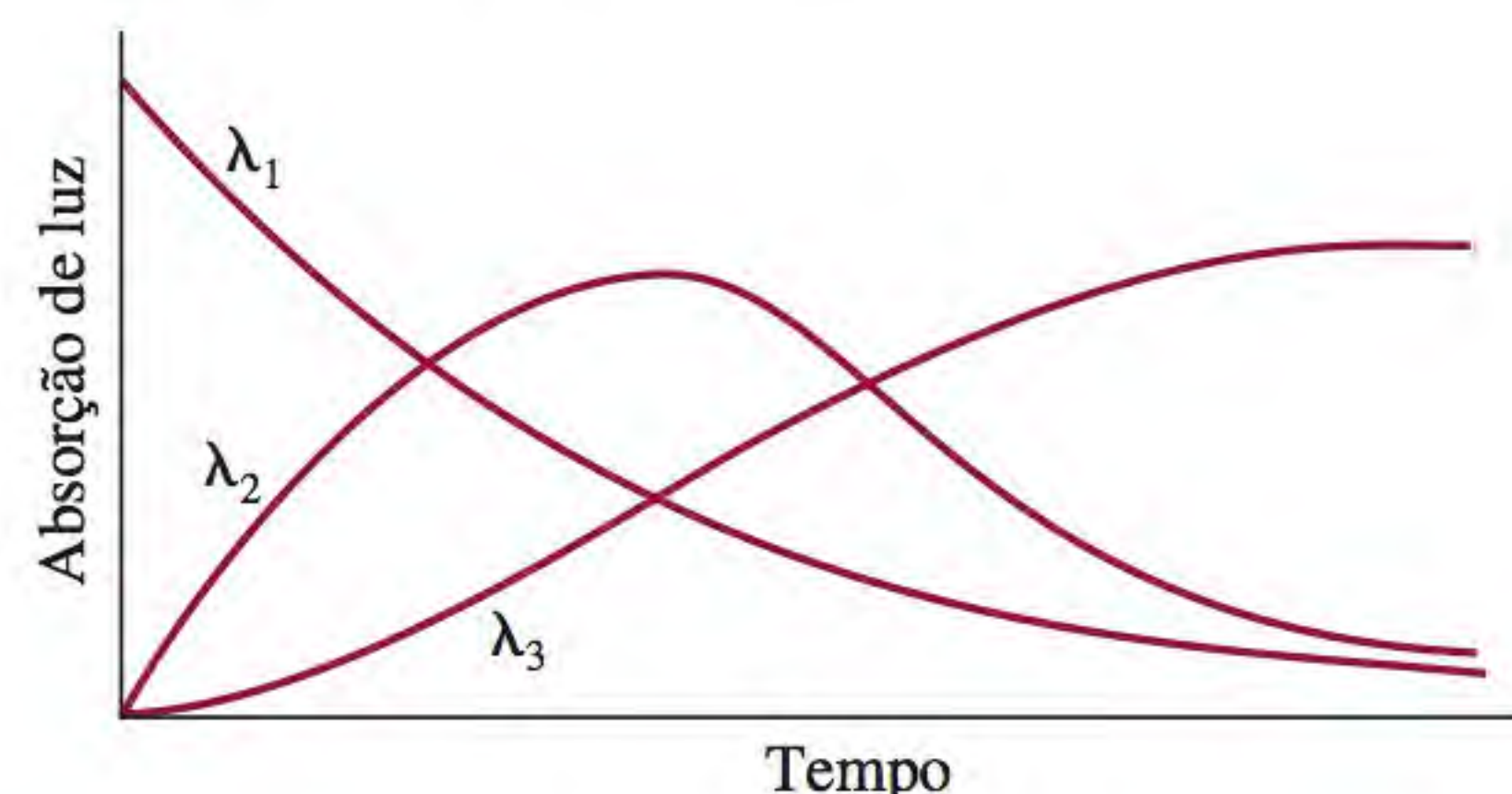
| *P* (mmHg) | 264 | 130 | 59 | 16 |
|---|---|---|---|---|
| $t_{\frac{1}{2}}$ (s) | 456 | 228 | 102 | 60 |

(a) Determine a ordem da reação. (b) Como a ordem depende da pressão inicial? (c) Como o mecanismo da reação varia com a pressão? (*Sugestão:* use a equação do Problema 13.124 e represente graficamente log $t_{\frac{1}{2}}$ em função de log *P*.)

**13.130** A energia de ativação da reação

$$N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$$

é $2{,}4 \times 10^2$ kJ/mol a 600 K. Calcule a porcentagem do aumento da velocidade de 600 até 606 K. Comente os seus resultados.

**13.131** A velocidade da reação foi seguida ao longo do tempo pela absorção de luz pelos reagentes e pelos produtos em função do comprimento de onda ($\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$). Qual dos seguintes mecanismos é compatível com os dados experimentais?

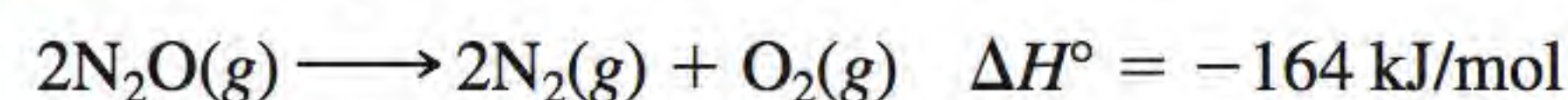
(a) A ⟶ B, A ⟶ C
(b) A ⟶ B + C
(c) A ⟶ B, B ⟶ C + D
(d) A ⟶ B, B ⟶ C

**13.132** Uma mistura gasosa contendo fragmentos de $CH_3$, moléculas de $C_2H_6$ e um gás inerte (He) foi preparada a 600 K com uma pressão total de 5,42 atm. A reação elementar

$$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$$

tem uma constante de velocidade de segunda ordem de $3{,}0 \times 10^4/M \cdot s$. Dado que as frações molares de $CH_3$ e $C_2H_6$ são 0,00093 e 0,00077, respectivamente, calcule a velocidade inicial da reação a esta temperatura.

**13.133** Para evitar lesões cerebrais, recorre-se a um procedimento médico drástico que consiste no abaixamento da temperatura corporal de uma pessoa que tenha sofrido uma parada cardíaca. Qual é a base fisioquímica deste tratamento?

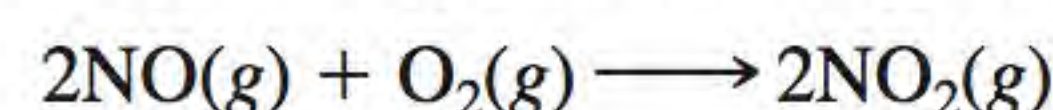
**13.134** A energia de ativação ($E_a$) da reação

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -164 \text{ kJ/mol}$$

é 240 kJ/mol. Qual é a $E_a$ da reação inversa?

**13.135** As constantes de velocidade para a decomposição de primeira ordem de um composto orgânico em solução são medidas a várias temperaturas:

| *k* ($s^{-1}$) | 0,00492 | 0,0216 | 0,0950 | 0,326 | 1,15 |
|---|---|---|---|---|---|
| *T* (K) | 278 | 288 | 298 | 308 | 318 |

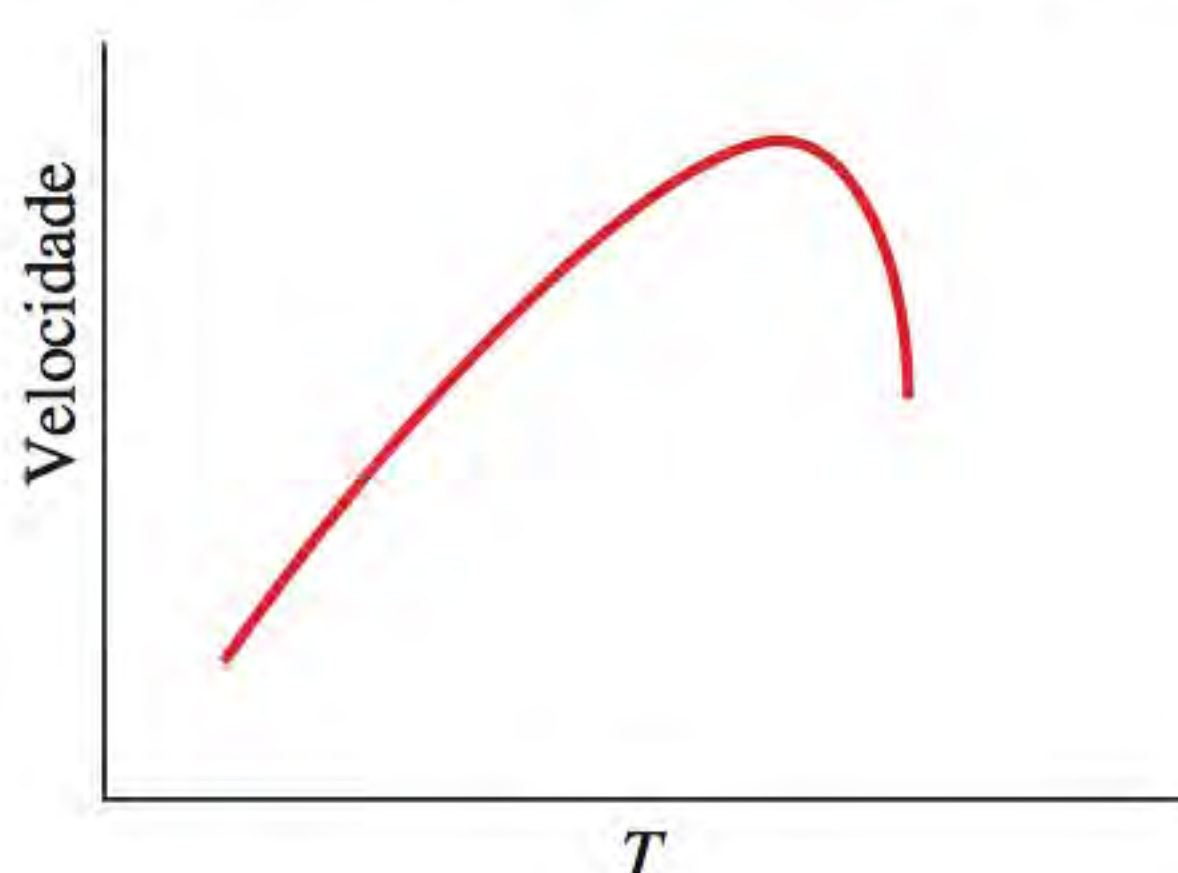
Determine graficamente a energia de ativação e o fator de frequência da reação.

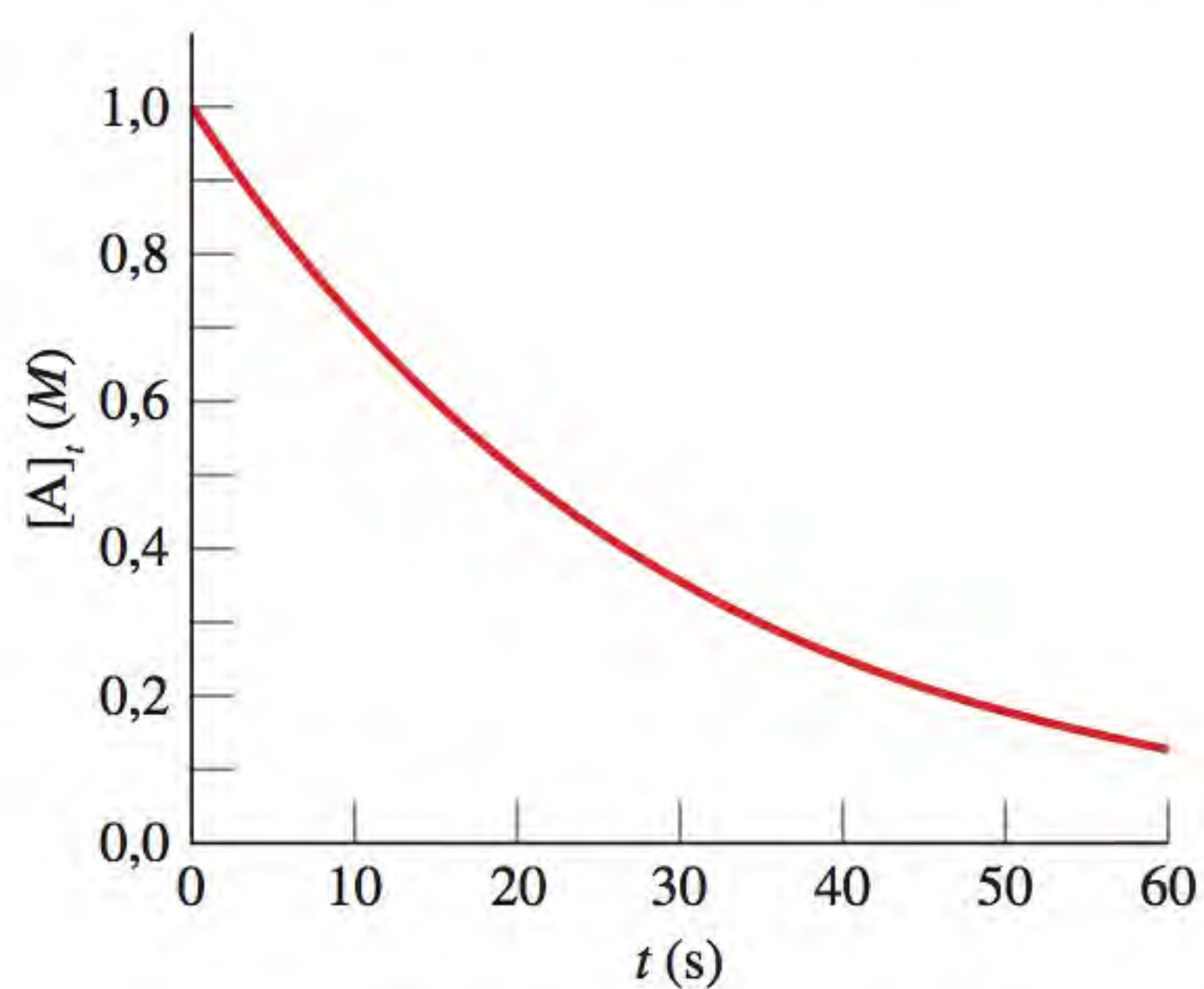
**13.136** Suponha que a formação de dióxido de nitrogênio:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

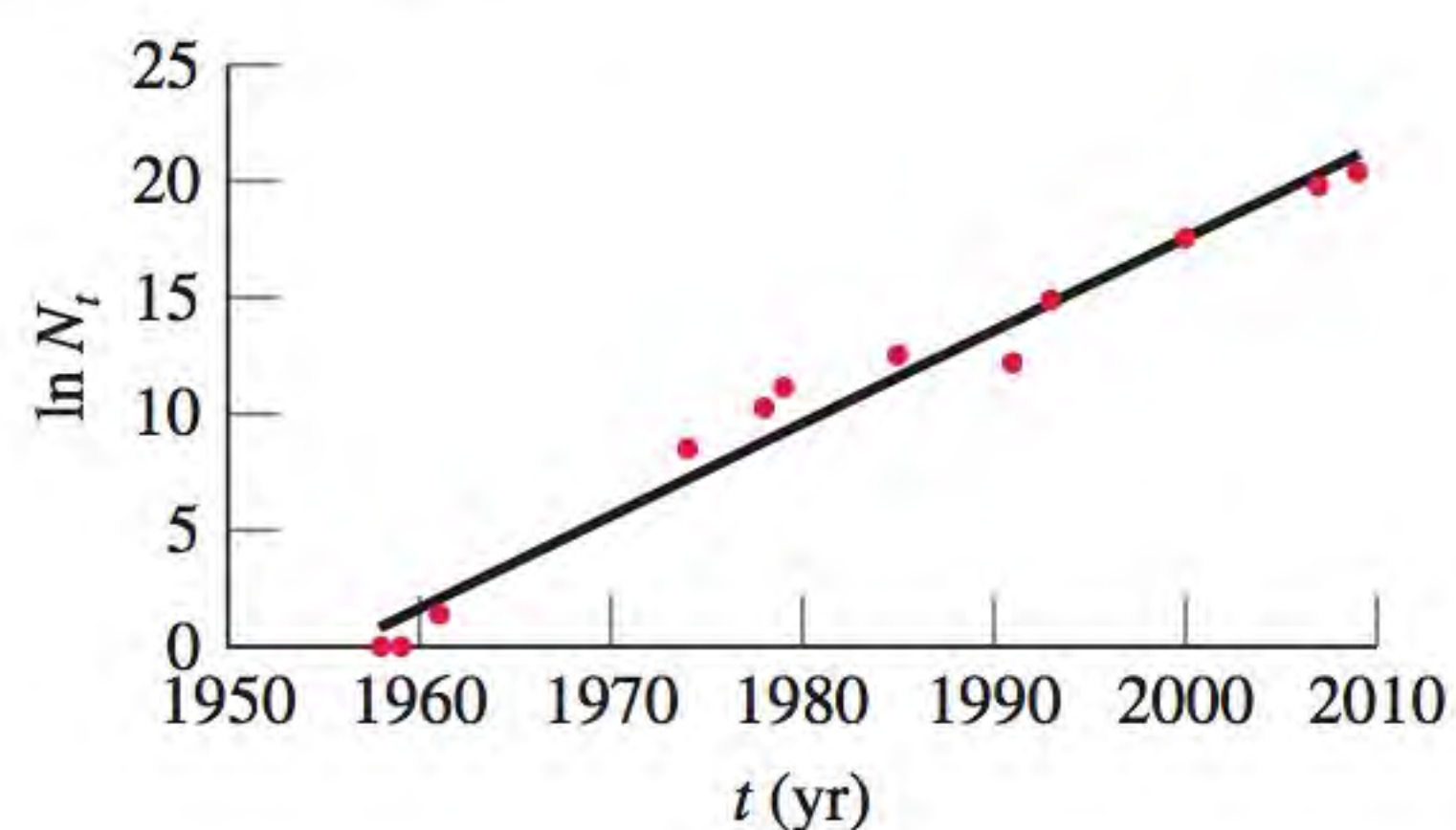
é uma reação elementar. (a) Escreva a lei de velocidade desta reação. (b) Uma amostra de ar a uma dada temperatura foi contaminada com 2,0 ppm de NO por volume. Sob estas condições, a lei de velocidade pode ser simplificada? Se sim, escreva a lei de velocidade simplificada. (c) Sob as condições descritas em (b), a meia-vida da reação foi estimada em $6{,}4 \times 10^3$ min. Qual seria a meia-vida se a concentração inicial de NO fosse 10 ppm?

## Interpretação, modelagem e estimativa

**13.137** Um instrutor fez uma demonstração de uma reação de termita (ver p. 259). Ele misturou alumínio com óxido de ferro(III) em um balde metálico colocado sobre um bloco de gelo. Depois da reação extremamente exotérmica ter começado, ouviu-se um enorme estrondo que não é característico das reações de termita. Dê uma explicação química razoável para o efeito sonoro inesperado. O balde estava exposto ao ar.

**13.138** Justifique a variação da velocidade de uma reação catalisada por uma enzima em função da temperatura apresentada a seguir. Qual é a temperatura aproximada que corresponde à velocidade máxima no corpo humano?

**13.139** A constante de velocidade ($k$) de uma reação é mais sensível a alterações de temperatura se $E_a$ for pequena ou grande?

**13.140** Mostramos a seguir a representação gráfica de $[A]_t$ em função de $t$ para a reação $A \longrightarrow$ produto. (a) Determine a ordem e a constante de velocidade da reação. (b) Estime a velocidade inicial e a velocidade a 30 s.

**13.141** Qual é o período mais longo e o mais curto (em anos) que pode ser estimado pela datação por carbono-14?

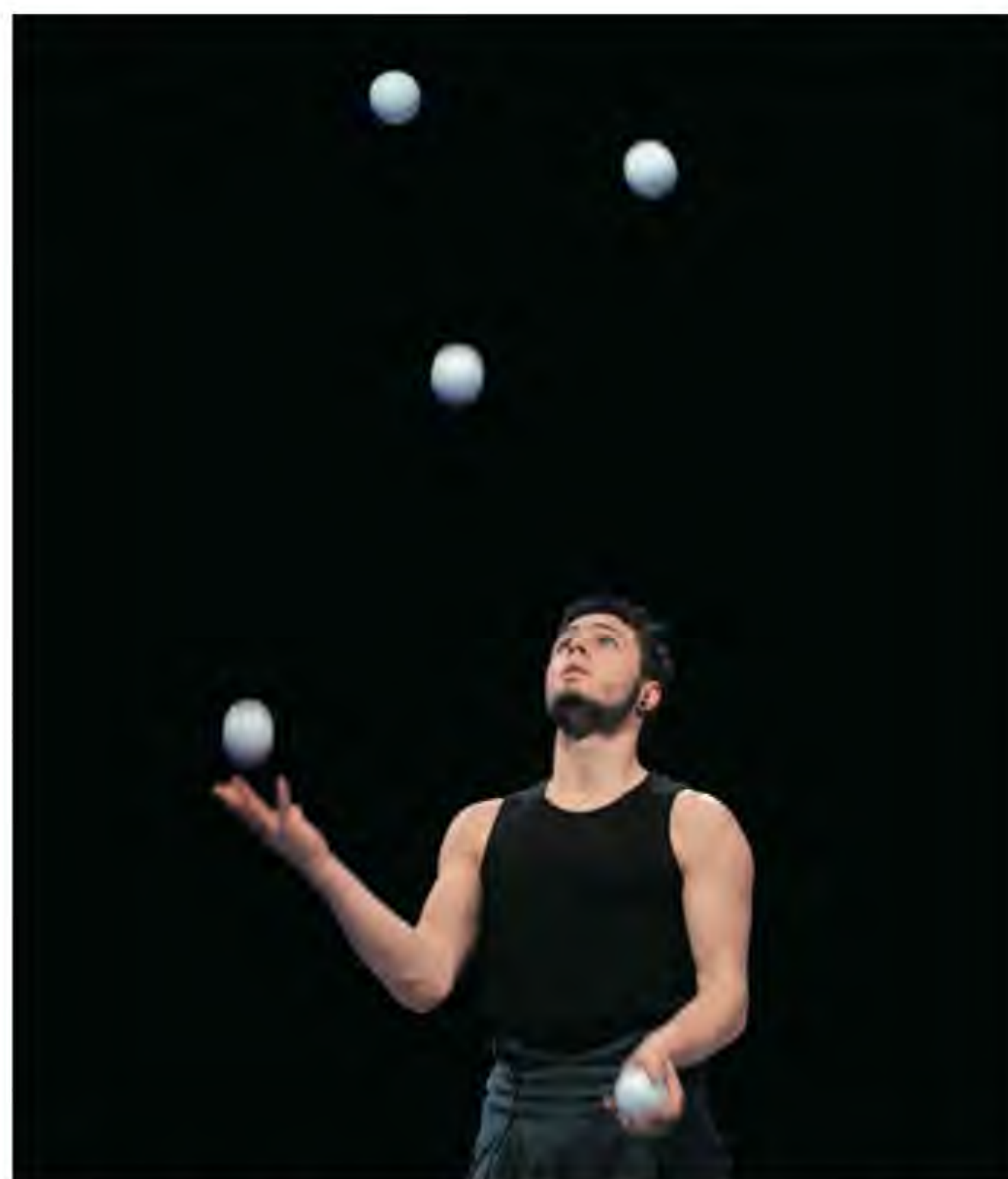
**13.142** Além dos sistemas biológicos e químicos, o tratamento cinético pode por vezes ser aplicado a processos comportamentais e sociais, como o da evolução da tecnologia. Por exemplo, em 1965, Gordon Moore, um dos fundadores da Intel, descobriu que a tendência para o aumento do número de transistores nos circuitos integrados ($N$) mais ou menos duplicava em 1,5 ano. Esta tendência, agora conhecida como *lei de Moore*, tem persistido ao passar de várias décadas. A representação gráfica de ln $N$ em função do ano é mostrada a seguir. (a) Determine a constante de velocidade para o crescimento do número de transistores nos circuitos integrados. (b) Com base na constante de velocidade, quanto tempo $N$ demorará para duplicar? (c) Se a lei de Moore continuar até o final do século, qual será o número de transistores em um circuito integrado em 2100? Comente o seu resultado.

## Soluções dos problemas

**13.1**

$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

**13.2** (a) 0,013 $M$/s. (b) −0,052 $M$/s. **13.3** velocidade = $k[S_2O_8^{2-}][I^-]$; $k = 8{,}1 \times 10^{-2}/M \cdot s$. **13.4** 66 s. **13.5** Primeira ordem. $1{,}4 \times 10^{-2}\ min^{-1}$. **13.6** $1{,}2 \times 10^3$ s. **13.7** (a) 3,2 min. (b) 2,1 min. **13.8** 240 kJ/mol. **13.9** $3{,}13 \times 10^{-9}\ s^{-1}$. **13.10** (a) $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$. (b) $NO_3$. (c) A primeira etapa é a determinante da velocidade.

# Equilíbrio químico

# 14



O equilíbrio químico é um exemplo de equilíbrio dinâmico, do tipo que este malabarista está tentando alcançar aqui.

## Neste capítulo

- Começamos analisando a natureza do equilíbrio e a diferença entre os equilíbrios químico e físico. Definimos a constante de equilíbrio em termos da lei da ação das massas. (**14.1**)
- A seguir vamos aprender a escrever a expressão da constante de equilíbrio para os equilíbrios homogêneo e heterogêneo. Veremos como expressar constantes de equilíbrio para equilíbrios múltiplos. (**14.2**)
- Depois examinamos a relação entre a constante de velocidade e a constante de equilíbrio de uma reação. Este exercício mostrará por que a constante de equilíbrio é uma constante e por que ela varia com a temperatura. (**14.3**)
- Vemos que o fato de saber a constante de equilíbrio permite prever o sentido de uma reação rumo ao equilíbrio e calcular as concentrações de equilíbrio. (**14.4**)
- Terminamos o capítulo com a análise dos quatro fatores que podem afetar a posição de um equilíbrio: concentração, volume ou pressão, temperatura e catalisador. Aprenderemos a usar o princípio de Le Châtelier para prever as alterações. (**14.5**)

O equilíbrio é um estado em que não há alterações observáveis ao longo do tempo. Quando uma determinada reação química atinge o estado de equilíbrio, as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem constantes ao longo do tempo e não há variações visíveis no sistema. No entanto, a atividade em nível molecular é grande pois as moléculas de reagente continuam a dar origem a moléculas de produto e vice-versa. Neste capítulo, vamos estudar esta situação dinâmica de equilíbrio. Discutiremos o equilíbrio de vários tipos de reações, o significado da constante de equilíbrio e a sua relação com a constante de velocidade e os fatores que podem perturbar o equilíbrio de um sistema.

## 14.1 Conceito de equilíbrio e de constante de equilíbrio

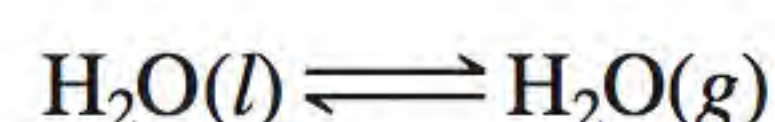
São poucas as reações químicas que ocorrem em um único sentido. A maior parte das reações é reversível, pelo menos até certo ponto. No início de um processo reversível, a reação dá-se no sentido da formação dos produtos. Logo que se formam algumas moléculas de produto, começa o processo inverso, isto é, começam a formar-se moléculas de reagente a partir de moléculas do produto. *Quando as velocidades da reação direta e da reação inversa forem iguais e as concentrações dos reagentes e dos produtos não variarem com o tempo*, atinge-se o ***equilíbrio químico***.

Animação equilíbrio químico

O equilíbrio químico é um processo dinâmico. Como tal, assemelha-se ao movimento de esquiadores em uma concorrida estação de esqui, onde o número de esquiadores que sobe a montanha pelo elevador é igual ao número de esquiadores que desce a montanha. Apesar de haver uma transferência constante de esquiadores, o número de pessoas no topo e na base da montanha não varia.

Repare que um equilíbrio químico envolve diferentes substâncias, como reagentes e produtos. O equilíbrio entre duas fases da mesma substância é chamado ***equilíbrio físico*** porque *as variações que ocorrem são processos físicos*. A vaporização de água em um recipiente fechado a uma dada temperatura é um exemplo de equilíbrio físico. Neste caso, o número de moléculas de água que deixa a fase líquida é igual ao número de moléculas que volta para a fase líquida:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

Água líquida em equilíbrio com o seu vapor em um sistema fechado à temperatura ambiente.

(Recorde-se do Capítulo 4 que a seta dupla significa que a reação é reversível.)

Por meio do estudo do equilíbrio físico obtemos informações úteis, por exemplo, a pressão de vapor no equilíbrio (ver Seção 11.8). No entanto, os químicos estão particularmente interessados nos processos que envolvem o equilíbrio químico, como é o caso da reação reversível que envolve o dióxido de nitrogênio ($NO_2$) e o tetróxido de dinitrogênio ($N_2O_4$) (Figura 14.1). O progresso da reação

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

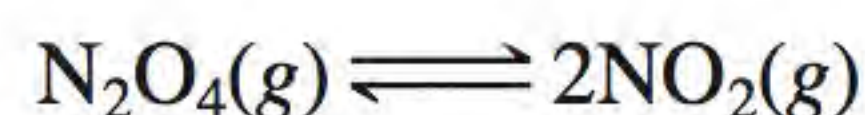
$NO_2$ e $N_2O_4$ gasosos em equilíbrio.

pode ser facilmente controlado pois $N_2O_4$ é um gás incolor, enquanto $NO_2$ é castanho-escuro, o que, por vezes, o torna visível no ar poluído. Suponhamos que uma quantidade conhecida de $N_2O_4$ é injetada em um frasco em que previamente foi feito vácuo. Aparece imediatamente uma coloração castanha indicando a formação de moléculas de $NO_2$. A cor intensifica-se à medida que continua a dissociação de $N_2O_4$ até atingir o equilíbrio. Além desse ponto, não há qualquer mudança na cor porque as concentrações tanto de $N_2O_4$ quanto de $NO_2$ se man-

Figura 14.1 Reação reversível entre as moléculas de $N_2O_4$ e de $NO_2$.

têm constantes. É possível criar um estado de equilíbrio ao começar com $NO_2$ puro. Como algumas das moléculas de $NO_2$ se combinam para formar $N_2O_4$, a cor desvanece. Outro modo de atingir o estado de equilíbrio é partir de uma mistura de $NO_2$ e de $N_2O_4$ e controlar o sistema até que a alteração de cor deixe de ocorrer. Estes estudos demonstram que a reação anterior é de fato reversível, porque qualquer dos componentes puros ($N_2O_4$ ou $NO_2$) reage para dar o outro gás. É importante não esquecer que, no equilíbrio, as conversões de $N_2O_4$ a $NO_2$ e de $NO_2$ a $N_2O_4$ continuam a ocorrer. Não vemos uma mudança de cor porque as duas velocidades são iguais – a remoção das moléculas $NO_2$ ocorre tão rapidamente quanto a produção das moléculas $NO_2$, e as moléculas $N_2O_4$ são formadas tão rapidamente quanto se dissociam. A Figura 14.2 resume estas três situações.

## Constante de equilíbrio

A Tabela 14.1 mostra alguns resultados experimentais para a reação recém-descrita a 25°C. As concentrações de gás estão expressas em molaridade e podem ser calculadas a partir do número de mols dos gases presentes no início da reação e no equilíbrio e do volume do recipiente em litros. Repare que as concentrações de equilíbrio de $NO_2$ e de $N_2O_4$ variam, dependendo das concentrações iniciais. Podemos procurar relações entre $[NO_2]$ e $[N_2O_4]$ presentes no equilíbrio comparando a razão das suas concentrações. A razão mais simples, isto é, $[NO_2]/[N_2O_4]$, oferece valores dispersos. Mas se examinarmos outras relações matemáticas possíveis, verificamos que a razão $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ em equilíbrio

Concentração
$N_2O_4$
$NO_2$
Tempo
(a)

Concentração
$N_2O_4$
$NO_2$
Tempo
(b)

Concentração
$N_2O_4$
$NO_2$
Tempo
(c)

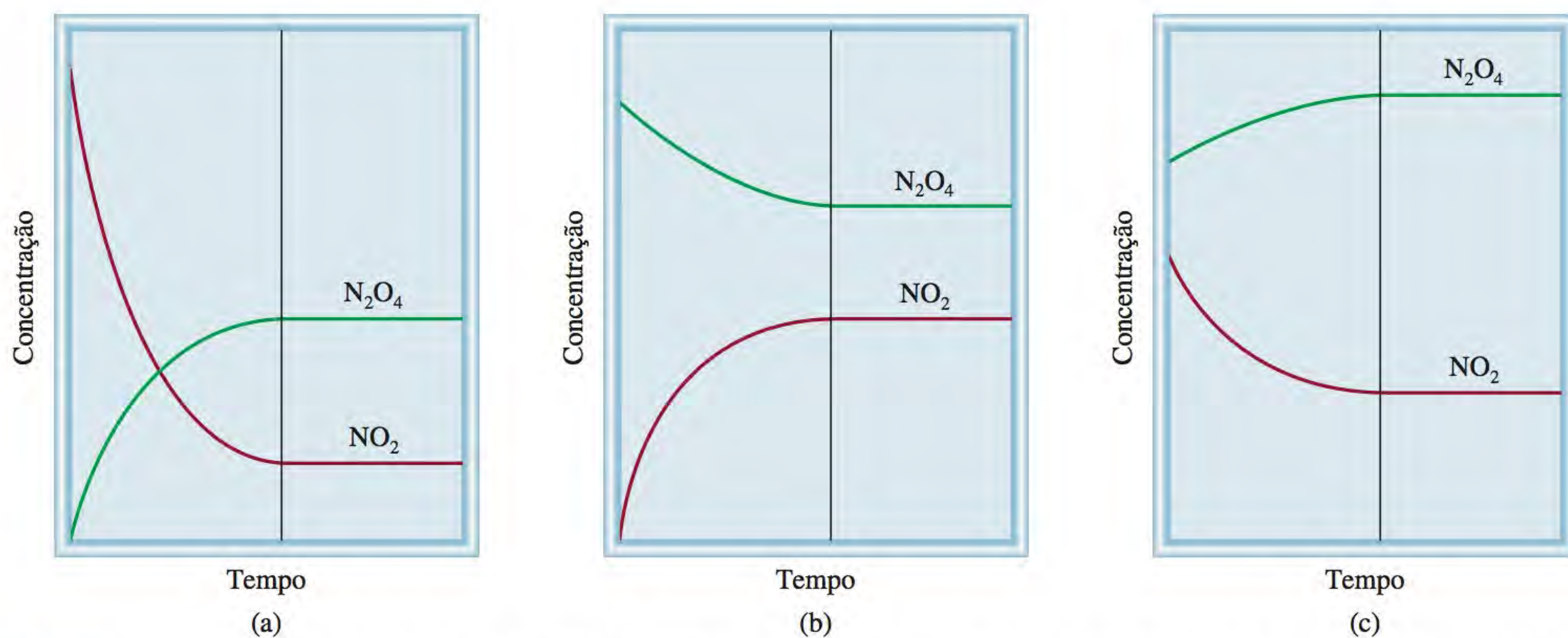



Figura 14.2 Variações das concentrações de $NO_2$ e de $N_2O_4$ com o tempo em três situações. (a) Inicialmente só está presente $NO_2$. (b) Inicialmente só está presente $N_2O_4$. (c) Com uma mistura inicial de $NO_2$ e de $N_2O_4$. Em cada um dos casos, o equilíbrio estabelece-se à direita da linha vertical.

**Tabela 14.1** Sistema $NO_2$-$N_2O_4$ a 25°C

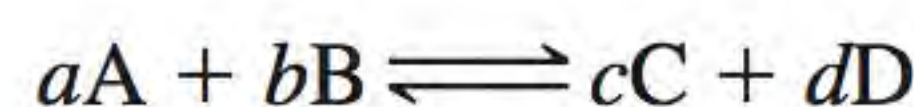
| Concentrações iniciais (*M*) | | Concentrações no equilíbrio (*M*) | | Razão das concentrações no equilíbrio | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[NO_2]$ | $[N_2O_4]$ | $[NO_2]$ | $[N_2O_4]$ | $\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$ | $\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ |
| 0,000 | 0,670 | 0,0547 | 0,643 | 0,0851 | $4,65 \times 10^{-3}$ |
| 0,0500 | 0,446 | 0,0457 | 0,448 | 0,102 | $4,66 \times 10^{-3}$ |
| 0,0300 | 0,500 | 0,0475 | 0,491 | 0,0967 | $4,60 \times 10^{-3}$ |
| 0,0400 | 0,600 | 0,0523 | 0,594 | 0,0880 | $4,60 \times 10^{-3}$ |
| 0,200 | 0,000 | 0,0204 | 0,0898 | 0,227 | $4,63 \times 10^{-3}$ |

produz um valor constante médio de cerca de $4,63 \times 10^{-3}$, independentemente das concentrações iniciais presentes:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,63 \times 10^{-3} \qquad (14.1)$$

onde $K$ é uma constante. Note que o expoente 2 para $[NO_2]$ nesta equação é igual ao coeficiente estequiométrico de $NO_2$ na reação reversível.

Podemos generalizar esta discussão considerando a seguinte reação em equilíbrio:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

onde $a$, $b$, $c$ e $d$ são os coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C e D. A constante de equilíbrio da reação, a uma determinada temperatura, é

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (14.2)$$

Devem ser usadas concentrações de equilíbrio nesta equação.

onde $K$ é a ***constante de equilíbrio***. A Equação (14.2) foi formulada por dois químicos noruegueses, Cato Guldberg[1] e Peter Waage[2], em 1864. É a expressão matemática da ***lei da ação das massas***, que estabelece que, *para uma reação reversível em equilíbrio e à temperatura constante, há uma relação constante K* (a *constante de equilíbrio*) *entre as concentrações dos reagentes e as dos produtos*. Note que, embora a concentração possa variar, desde que uma dada reação esteja em equilíbrio e a temperatura não varie, de acordo com a lei da ação das massas, o valor de $K$ permanece constante. A validade da Equação (14.2) e da lei da ação das massas foi verificada pelo estudo de muitas reações químicas reversíveis.

A constante de equilíbrio é, então, definida por um *quociente*, cujo numerador é o produto das concentrações de equilíbrio dos *produtos*, cada uma elevada a um expoente igual ao respectivo coeficiente estequiométrico da equação balanceada. Usa-se o mesmo procedimento para as concentrações de equilíbrio dos *reagentes* para obter o denominador. O valor da constante de equilíbrio diz se uma reação de equilíbrio favorece a formação de produtos ou de reagentes. Se

---

[1] Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico e matemático norueguês. A pesquisa de Guldberg concentrou-se principalmente na área da termodinâmica.

[2] Peter Waage (1833-1900). Químico norueguês. Tal como o seu colaborador, Guldberg, a investigação de Waage concentrou-se na área da termodinâmica.

$K$ for muito maior do que 1 (isto é, $K \gg 1$), o equilíbrio se deslocará para a direita, favorecendo a formação de produtos. Inversamente, se a constante de equilíbrio for muito menor do que 1 (isto é, $K \ll 1$), o equilíbrio se deslocará para a esquerda, favorecendo a formação de reagentes (Figura 14.3). Neste contexto, qualquer número maior que 10 é considerado muito maior do que 1, e qualquer número menor que 0,1 é muito menor que 1.

Os sinais $\gg$ e $\ll$ significam "muito maior" e "muito menor", respectivamente.

Embora o uso das palavras "reagentes" e "produtos" pareça confuso porque qualquer substância como reagente da reação direta é também produto da reação inversa, por convenção consideramos "reagentes" as substâncias que se encontram à esquerda das setas de equilíbrio e como "produtos" as que se encontram à direita.

Reagentes $\underset{}{\overset{K \gg 1}{\rightleftharpoons}}$ Produtos

(a)

Reagentes $\overset{K \ll 1}{\rightleftharpoons}$ Produtos

(b)

**Figura 14.3** (a) Em equilíbrio, há mais produtos do que reagentes, e diz-se que o equilíbrio se desloca para a direita. (b) Na situação oposta, quando houver mais reagentes do que produtos, diz-se que o equilíbrio de desloca para a esquerda.

## 14.2 Expressões para a constante de equilíbrio

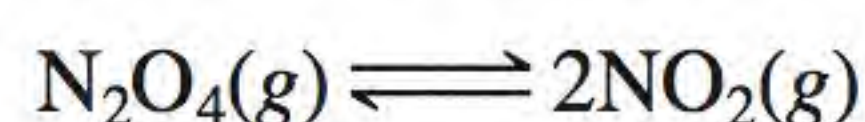
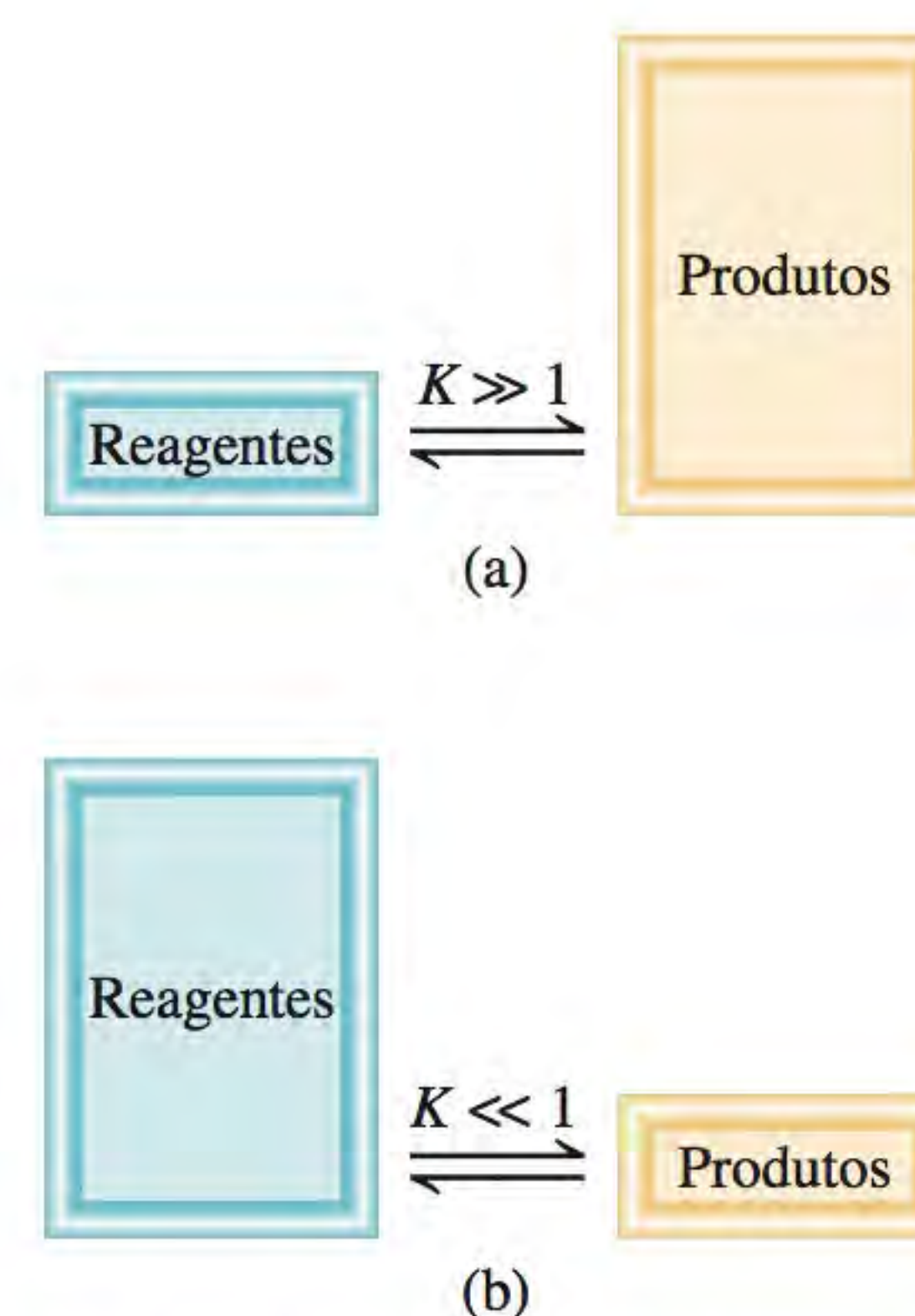
O conceito de constante de equilíbrio é muito importante em química. Como será visto em breve, as constantes de equilíbrio são a chave para a resolução de vários problemas de estequiometria que envolvem sistemas em equilíbrio. Por exemplo, um químico industrial que pretenda maximizar o rendimento do ácido sulfúrico deve compreender as constantes de equilíbrio de todas as etapas do processo, começando pela oxidação do enxofre e finalizando com a formação do produto final. Um médico que se especializa em casos clínicos de desequilíbrio ácido-base precisa conhecer as constantes de equilíbrio dos ácidos e das bases fracas. E o conhecimento das constantes de equilíbrio das reações em fase gasosa pertinentes ajudará um químico de atmosfera a compreender melhor o processo de destruição do ozônio na estratosfera.

Ao usar as constantes de equilíbrio, devemos expressá-las em função das concentrações dos reagentes e dos produtos. A lei da ação das massas [Equação (14.2)] é a fórmula geral para determinar as concentrações de equilíbrio. No entanto, dado que as concentrações dos reagentes e dos produtos podem ser expressas em diferentes unidades e como as espécies reagentes não se encontram sempre na mesma fase, é possível haver mais de um modo de exprimir a constante de equilíbrio para a *mesma* reação. Para começar, consideramos as reações em que os reagentes e os produtos estão na mesma fase.

### Equilíbrios homogêneos

O termo ***equilíbrio homogêneo*** aplica-se a reações em que *todas as espécies envolvidas se encontram na mesma fase*. Um exemplo de um equilíbrio homogêneo em fase gasosa é a dissociação de $N_2O_4$. A constante de equilíbrio, apresentada na Equação (14.1), é

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Repare que o índice em $K_c$ significa que nesta fórmula da constante de equilíbrio as concentrações das espécies intervenientes são expressas em mols por litro. Nas reações em fase gasosa, as concentrações dos reagentes e dos produtos também podem ser expressas em função das suas pressões parciais. A partir da Equação (5.8) verifica-se que, à temperatura constante, a pressão $P$ de um gás está diretamente relacionada com a concentração desse gás em mol/L, isto é, $P = (n/V)RT$. Assim, para o sistema em equilíbrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

podemos escrever

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \tag{14.3}$$

onde $P_{NO_2}$ e $P_{N_2O_4}$ são, respectivamente, as pressões parciais (em atm) de $NO_2$ e $N_2O_4$ no equilíbrio. O índice em $K_P$ significa que as concentrações de equilíbrio estão expressas em termos da pressão.

Em geral, $K_c$ não é igual a $K_P$, pois as pressões parciais dos reagentes e dos produtos não são iguais às suas concentrações expressas em mols por litro. Podemos, no entanto, deduzir uma relação simples entre $K_c$ e $K_P$. Consideremos o equilíbrio a seguir na fase gasosa:

$$a\text{A}(g) \rightleftharpoons b\text{B}(g)$$

onde $a$ e $b$ são os coeficientes estequiométricos. A constante de equilíbrio $K_c$ é dada por

$$K_c = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

e a expressão para $K_P$ é

$$K_P = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

onde $P_A$ e $P_B$ são as pressões parciais de A e de B. Considerando um comportamento de gás ideal,

$$P_A V = n_A RT$$
$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

onde $V$ é o volume do recipiente em litros. Além disso,

$$P_B V = n_B RT$$
$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Substituindo estas relações na expressão de $K_P$, obtemos

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a}(RT)^{b-a}$$

Agora, tanto $n_A/V$ como $n_B/V$ têm unidades de mol/L e, por isso, podem ser substituídos por [A] e [B], de modo que

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}(RT)^{\Delta n} \\ &= K_c(RT)^{\Delta n} \end{aligned} \tag{14.4}$$

onde

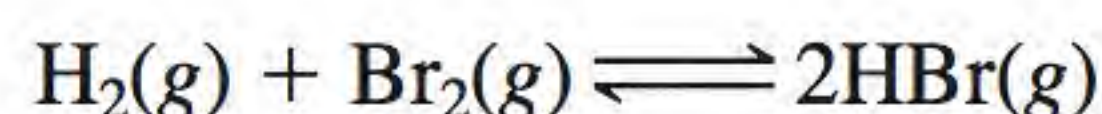
$$\begin{aligned} \Delta n &= b - a \\ &= \text{mols de produtos no estado gasoso} - \text{mols de reagentes no estado gasoso} \end{aligned}$$

Como as pressões são comumente expressas em atm, a constante dos gases $R$ é dada por 0,0821 L · atm/K · mol e podemos escrever a relação entre $K_P$ e $K_c$ como

$$K_P = K_c(0,0821T)^{\Delta n} \quad (14.5)$$

Para usar esta equação, as pressões em $K_P$ devem estar em atm.

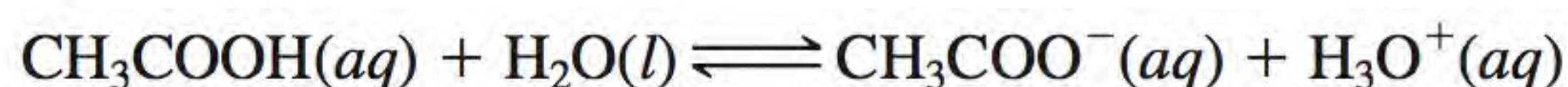
De modo geral, $K_P \neq K_c$ exceto no caso especial em que $\Delta n = 0$, como no equilíbrio da mistura de hidrogênio molecular, bromo molecular e brometo de hidrogênio:

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

Neste caso, a Equação (14.5) pode ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} K_P &= K_c(0,0821T)^0 \\ &= K_c \end{aligned}$$

Qualquer número elevado a zero é igual a 1.

Consideramos a ionização do ácido acético ($CH_3COOH$) em água como outro exemplo de equilíbrio homogêneo:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

A constante de equilíbrio é

$$K'_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

(Usamos a plica para a constante $K_c$ para distingui-la da forma final da constante de equilíbrio deduzida a seguir.) Em um litro, ou em 1000 g, de água, há 1000 g/(18,02 g/mol), ou 55,5 mols, de água. Portanto, a “concentração” da água é $[H_2O]$ = 55,5 mol/L, ou 55,5 *M* (ver p. 585). Esta é uma quantidade grande quando comparada com as concentrações de outras espécies em solução (geralmente 1 *M* ou menos) e podemos supor que ela não varia apreciavelmente durante uma reação. Assim, conseguimos tratar $[H_2O]$ como uma constante e reescrevemos a expressão para a constante de equilíbrio como

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

onde

$$K_c = K'_c[H_2O]$$

## Constante de equilíbrio e unidades

Repare que é prática geral não incluir unidades na constante de equilíbrio. Em termodinâmica, a constante de equilíbrio é definida em termos de *atividades* em vez de concentrações. Em um sistema ideal, a atividade de uma substância é a razão da sua concentração (ou pressão parcial) para um valor padrão, que é 1 *M* (ou 1 atm). Este procedimento elimina todas as unidades mas não altera os valores numéricos da concentração ou pressão. Consequentemente, $K$ não tem unidades. Esta prática será estendida ao equilíbrio ácido-base e aos equilíbrios de solubilidade nos Capítulos 15 e 16.

Em sistemas não ideais, as atividades não são, em termos numéricos, exatamente iguais às concentrações. Em alguns casos, as diferenças podem ser apreciáveis. Salvo disposição em contrário, trataremos todos os sistemas como ideais.

Os Exemplos 14.1 a 14.3 ilustram como escrever expressões para a constante de equilíbrio e calcular as constantes e as concentrações de equilíbrio.

## Exemplo 14.1

Escreva as expressões de $K_c$ e $K_P$, quando possível, para as seguintes reações reversíveis no equilíbrio:

(a) $HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$
(b) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
(c) $CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l)$

***Estratégia*** Não se esqueça dos seguintes fatos: (1) a expressão de $K_P$ aplica-se somente a reações na fase gasosa e (2) a concentração do solvente (normalmente água) não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

***Resolução*** (a) Como não há gases, não é possível aplicar $K_P$ e temos apenas $K_c$.

$$K'_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF][H_2O]}$$

HF é um ácido fraco, de modo que a quantidade de água consumida na ionização do ácido é desprezível quando comparada com a quantidade total de água usada como solvente. Assim, podemos reescrever a constante de equilíbrio como

$$K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

(b)
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} \qquad K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P^2_{NO}P_{O_2}}$$

(c) A constante de equilíbrio $K'_c$ é dada por

$$K'_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

A concentração de água não varia porque a quantidade de água produzida na reação é desprezível comparada com a quantidade de água utilizada como solvente. Assim, escrevemos a nova constante de equilíbrio como

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

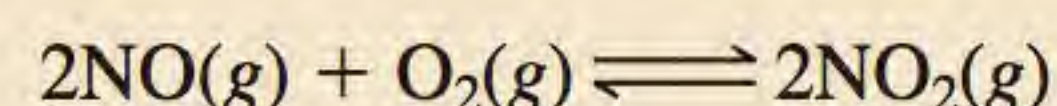
Problemas semelhantes: 14.7, 14.8.

***Exercício*** Escreva as expressões de $K_c$ e $K_P$ para a decomposição do pentóxido de dinitrogênio:

$$2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$$

## Exemplo 14.2

O processo de equilíbrio a seguir foi estudado a 230°C:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

As concentrações de equilíbrio das espécies que participam da reação, determinadas experimentalmente, são [NO] = 0,0542 *M*, $[O_2]$ = 0,127 *M* e $[NO_2]$ = 15,5 *M*. Calcule a constante de equilíbrio ($K_c$) da reação a esta temperatura.

***Estratégia*** São fornecidas as concentrações de equilíbrio. As suas unidades são mol/L, assim, calculamos a constante de equilíbrio ($K_c$) usando a lei da ação das massas [Equação (14.2)].

***Resolução*** A constante de equilíbrio é dada por

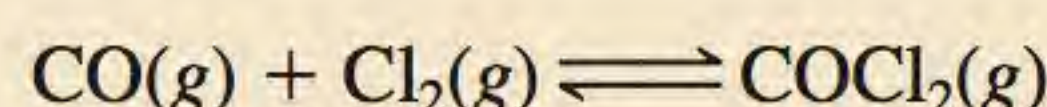
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

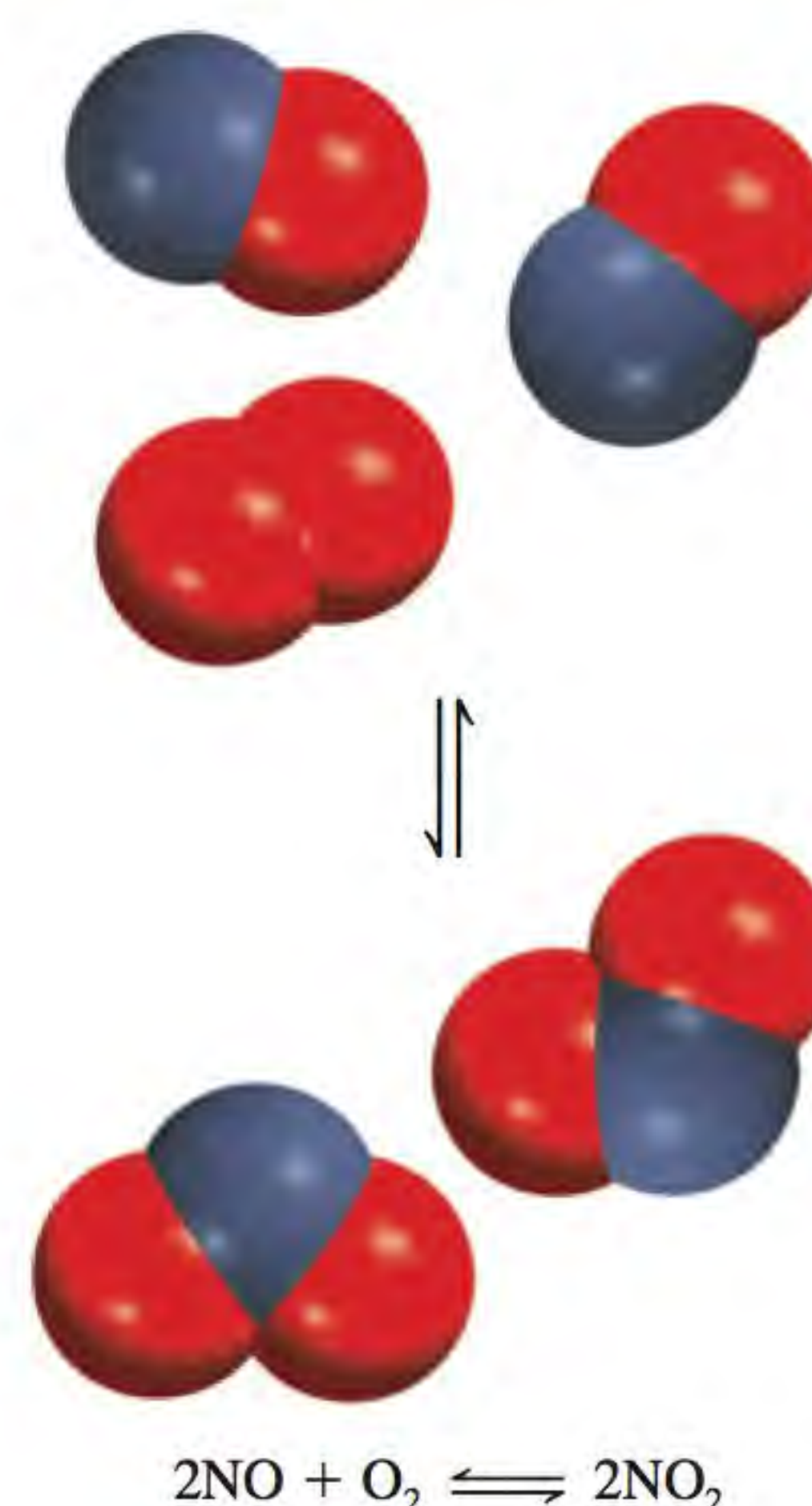
Substituindo as concentrações, temos

$$K_c = \frac{(15{,}5)^2}{(0{,}0542)^2(0{,}127)} = 6{,}44 \times 10^5$$

***Verificação*** Repare que $K_c$ é dado sem unidades. O valor elevado de $K_c$ está de acordo com a concentração elevada do produto de reação ($NO_2$) em relação às concentrações dos reagentes (NO e $O_2$).

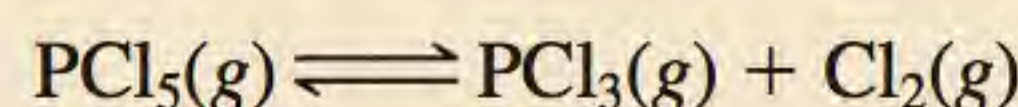
***Exercício*** O cloreto de carbonila ($COCl_2$), também chamado de fosgênio, foi usado na Primeira Guerra Mundial como gás venenoso. As concentrações de equilíbrio para a reação entre o monóxido de carbono e o cloro molecular para formar cloreto de carbonila

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

a 74°C são [CO] = $1{,}2 \times 10^{-2}$ *M*, [$Cl_2$] = 0,054 *M* e [$COCl_2$] = 0,14 *M*. Calcule a constante de equilíbrio ($K_c$).

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$

Problema semelhante: 14.16.

## Exemplo 14.3

A constante de equilíbrio $K_P$ para a decomposição do pentacloreto de fósforo em tricloreto de fósforo e cloro molecular

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

é 1,05 a 250°C. Se as pressões parciais de $PCl_5$ e $PCl_3$ no equilíbrio forem 0,875 atm e 0,463 atm, respectivamente, qual é a pressão parcial de $Cl_2$ no equilíbrio a 250°C?

***Estratégia*** As concentrações dos gases envolvidos na reação são dadas em atm, assim, exprimimos a constante de equilíbrio em $K_P$. A partir do valor conhecido para $K_P$ e das pressões de equilíbrio de $PCl_3$ e de $PCl_5$, conseguimos obter $P_{Cl_2}$.

***Resolução*** Primeiro escrevemos $K_P$ em função das pressões parciais das espécies envolvidas na reação.

$$K_P = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

Conhecendo as pressões parciais, escrevemos

$$1{,}05 = \frac{(0{,}463)(P_{Cl_2})}{(0{,}875)}$$

ou

$$P_{Cl_2} = \frac{(1{,}05)(0{,}875)}{(0{,}463)} = 1{,}98 \text{ atm}$$

*(Continua)*

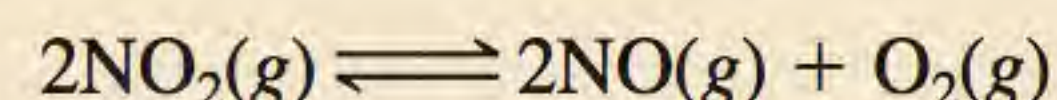
$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

Problema semelhante: 14.19.

(*Continuação*)

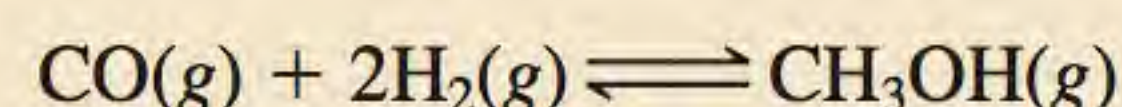
***Verificação*** Repare que $P_{Cl_2}$ se encontra em atm.

***Exercício*** A constante de equilíbrio $K_P$ da reação

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

é 158 a 1000 K. Calcule $P_{O_2}$ se $P_{NO_2} = 0{,}400$ atm e $P_{NO} = 0{,}270$ atm.

## Exemplo 14.4

O metanol ($CH_3OH$) é fabricado industrialmente pela reação

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

A constante de equilíbrio ($K_c$) da reação é 10,5 a 220°C. Qual é o valor de $K_P$ a esta temperatura?

$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

***Estratégia*** A relação entre $K_c$ e $K_P$ é dada pela Equação (14.5). Qual é a variação no número de mols dos gases do reagente para o produto de reação? Lembre-se de que

$$\Delta n = \text{mols dos produtos gasosos} - \text{mols dos reagentes gasosos}$$

Que unidade de temperatura deve ser usada?

***Resolução*** A relação entre $K_c$ e $K_P$ é

$$K_P = K_c(0{,}0821T)^{\Delta n}$$

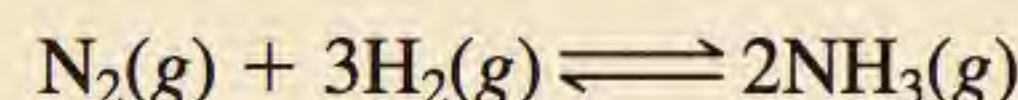
Uma vez que $T = 273 + 220 = 493$ K e $\Delta n = 1 - 3 = -2$, temos

$$K_P = (10{,}5)(0{,}0821 \times 493)^{-2}$$
$$= 6{,}41 \times 10^{-3}$$

***Verificação*** Repare que tanto $K_P$ como $K_c$ são tratados como quantidades adimensionais. Este exemplo mostra que podemos obter valores muito diferentes para a constante de equilíbrio da mesma reação, dependendo se expressamos as concentrações em mols por litro ou em atmosferas.

Problemas semelhantes: 14.17, 14.18.

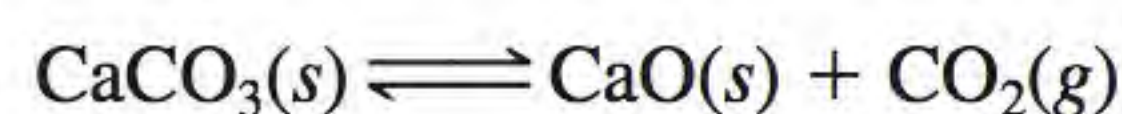
***Exercício*** Para a reação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$K_P$ é $4{,}3 \times 10^{-4}$ a 375°C. Calcule $K_c$ para esta reação.

O mineral calcita é constituído por carbonato de cálcio, tal como o giz e o mármore.

## Equilíbrios heterogêneos

Como era de se esperar, um ***equilíbrio heterogêneo*** resulta de uma *reação reversível envolvendo reagentes e produtos em fases diferentes*. Por exemplo, quando se aquece carbonato de cálcio em um recipiente fechado, atinge-se o seguinte equilíbrio:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Os dois sólidos e o gás constituem três fases distintas. No equilíbrio, poderíamos escrever a constante de equilíbrio como

$$K'_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \qquad (14.6)$$

(Novamente, a plica em $K_c$ é usada para distinguir esta constante da forma final da constante de equilíbrio derivada a seguir.) Contudo, a "concentração" de um sólido, tal como a sua densidade, é uma propriedade intensiva, isto é, não depende da quantidade de substância presente. Por exemplo, a "concentração molar" do cobre a 20°C (densidade: 8,96 g/cm$^3$) é a mesma quer se tenha um grama ou uma tonelada de metal:

$$[Cu] = \frac{8{,}96\ g}{1\ cm^3} \times \frac{1\ mol}{63{,}55\ g} = 0{,}141\ mol/cm^3 = 141\ mol/L$$

Por esta razão, os termos $[CaCO_3]$ e $[CaO]$ são constantes e podem ser combinados com a constante de equilíbrio. Podemos simplificar a Equação (14.6) escrevendo

$$\frac{[CaCO_3]}{[CaO]} K'_c = K_c = [CO_2] \qquad (14.7)$$

onde $K_c$, a constante de equilíbrio "nova", é expressa convenientemente em função de uma única concentração, a de $CO_2$. Note que o valor de $K_c$ não depende das quantidades de $CaCO_3$ e CaO, desde que estas substâncias estejam presentes no equilíbrio (Figura 14.4).

A situação torna-se mais simples se substituirmos as concentrações pelas atividades. Em termodinâmica, a atividade de um sólido puro é 1. Assim, os termos de concentração de $CaCO_3$ e de CaO são ambos iguais a uma unidade e, a partir da equação anterior do equilíbrio, podemos escrever imediatamente $K_c = [CO_2]$. Do mesmo modo, a atividade de um líquido puro também é 1. Assim, se um reagente ou um produto for um líquido, podemos omiti-lo na expressão da constante de equilíbrio.

Alternativamente, podemos expressar a constante de equilíbrio como

$$K_P = P_{CO_2} \qquad (14.8)$$

Neste caso, a constante de equilíbrio é numericamente igual à pressão de $CO_2$, uma quantidade facilmente mensurável.

CaCO$_3$ CaO (a)

CaCO$_3$ CaO (b)

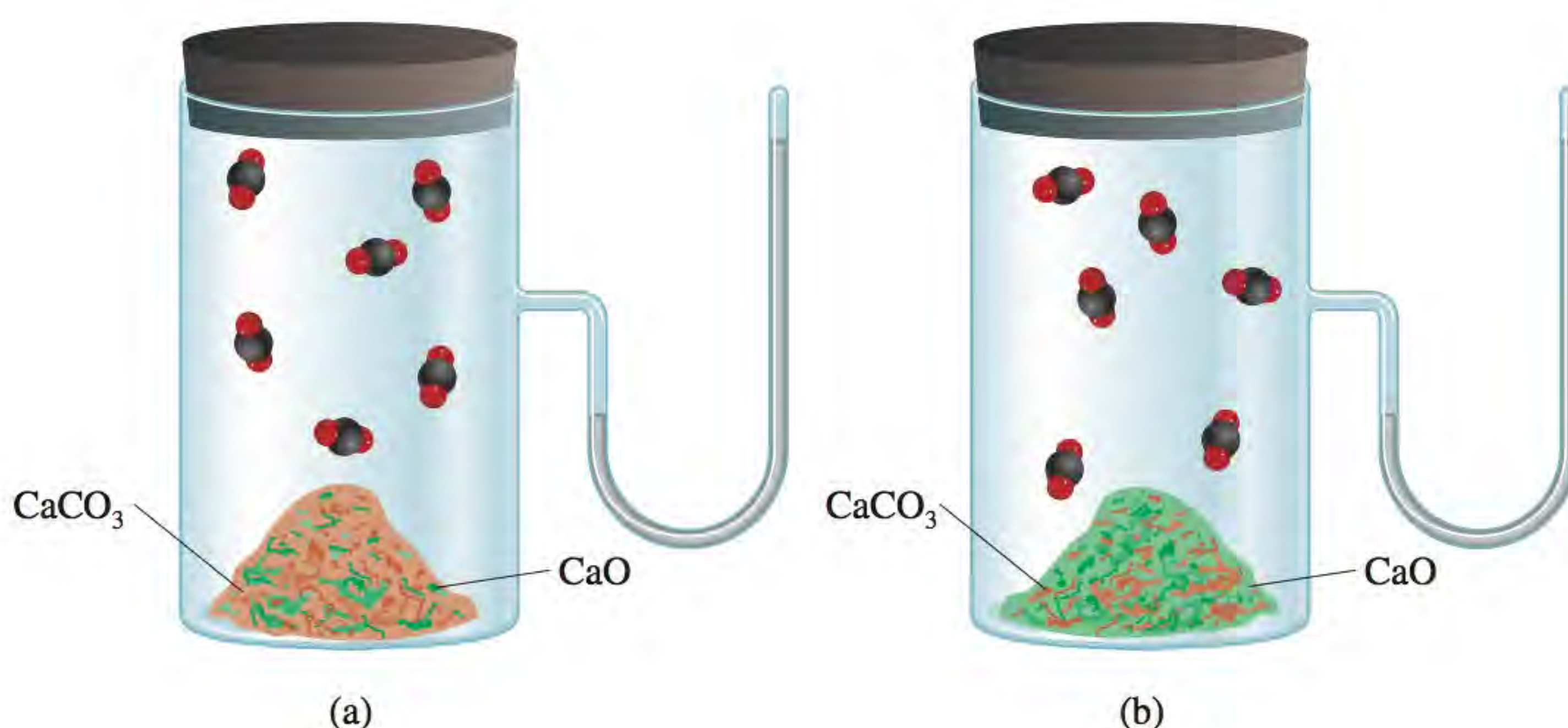



**Figura 14.4** A pressão de $CO_2$ no equilíbrio é a mesma em (a) e em (b) na mesma temperatura, independentemente das quantidades de $CaCO_3$ e CaO presentes.

## Exemplo 14.5

Escreva a expressão da constante de equilíbrio $K_c$, e $K_P$ quando possível, para cada um dos seguintes sistemas heterogêneos:

(a) $(NH_4)_2Se\ (s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + H_2Se\ (g)$
(b) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightleftharpoons 4PCl_3(l)$

***Estratégia*** Omitimos quaisquer sólidos ou líquidos puros na expressão da constante de equilíbrio porque as suas atividades são unitárias.

***Solução*** (a) Como $(NH_4)_2$ Se é um sólido, a constante de equilíbrio $K_c$ é dada por

$$K_c = [NH_3]^2[H_2Se]$$

Como alternativa, podemos exprimir a constante de equilíbrio $K_P$ em função das pressões parciais de $NH_3$ e $H_2Se$:

$$K_P = P_{NH_3}^2 P_{H_2Se}$$

(b) Neste caso, AgCl é um sólido e, por isso, a constante de equilíbrio é dada por

$$K_c = [Ag^+][Cl^-]$$

Como não há gases, não existe expressão $K_P$.

(c) Verificamos que $P_4$ é um sólido e $PCl_3$ é um líquido, por isso, são omitidos da expressão da constante de equilíbrio. Assim, $K_c$ é dado por:

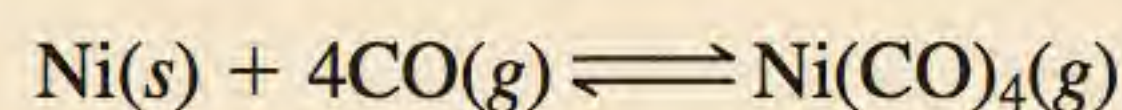
$$K_c = \frac{1}{[Cl_2]^6}$$

Como alternativa, podemos exprimir a constante de equilíbrio em função da pressão de $Cl_2$:

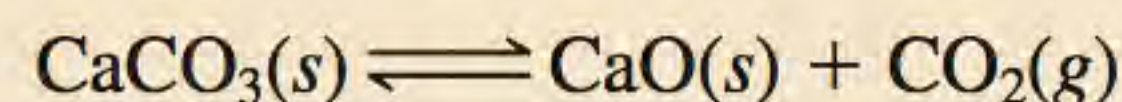
$$K_P = \frac{1}{P_{Cl_2}^6}$$

Problema semelhante: 14.8.

***Exercício*** Escreva as expressões para a constante de equilíbrio $K_c$ e $K_P$ para a formação de tetracarbonil niquel, utilizado para separar níquel de outras impurezas:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

## Exemplo 14.6

Considere o seguinte equilíbrio heterogêneo:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

A 800°C, a pressão de $CO_2$ é 0,236 atm. Para a reação a esta temperatura, calcule (a) $K_P$ e (b) $K_c$.

***Estratégia*** Lembre-se de que os sólidos puros não aparecem na expressão da constante de equilíbrio. A relação entre $K_P$ e $K_c$ é dada pela Equação (14.5).

***Resolução*** (a) Usando a Equação (14.8), escrevemos

$$K_P = P_{CO_2}$$
$$= 0{,}236$$

(b) Da Equação (14.5), sabemos que

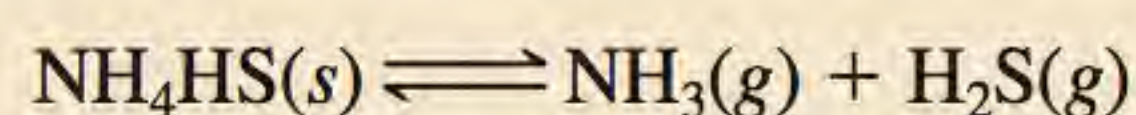
$$K_P = K_c(0{,}0821\ T)^{\Delta n}$$

Neste caso, $T = 800 + 273 = 1073$ K e $\Delta n = 1$, portanto, substituímos estes valores na equação e obtemos

$$0{,}236 = K_c(0{,}0821 \times 1073)$$
$$K_c = 2{,}68 \times 10^{-3}$$

Problema semelhante: 14.22.

***Exercício*** Considere o equilíbrio a seguir a 395 K:

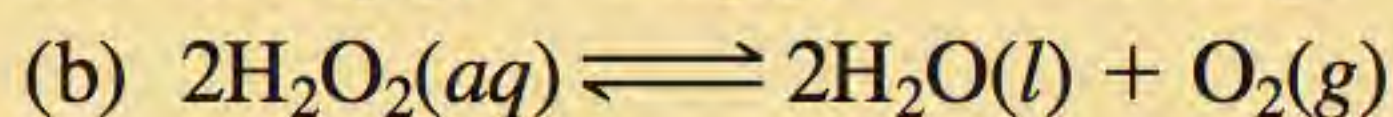
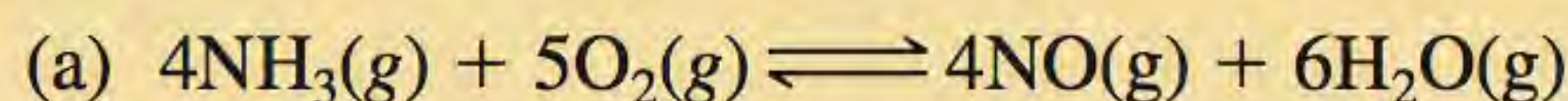
$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

A pressão parcial de cada gás é 0,265 atm. Calcule $K_P$ e $K_c$ para a reação.

### Revisão de conceitos

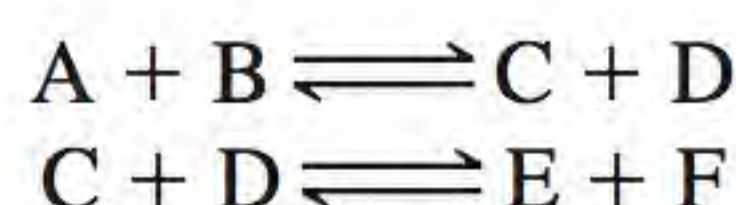
Em quais das seguintes reações $K_c$ é igual a $K_P$?

(a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$

(b) $2H_2O_2(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + O_2(g)$

(c) $PCl_3(g) + 3NH_3(g) \rightleftharpoons 3HCl(g) + P(NH_2)_3(g)$

## Equilíbrios múltiplos

As reações que consideramos até agora são todas relativamente simples. Uma situação mais complicada é quando as moléculas dos produtos em um sistema em equilíbrio estão envolvidas em um segundo processo de equilíbrio:

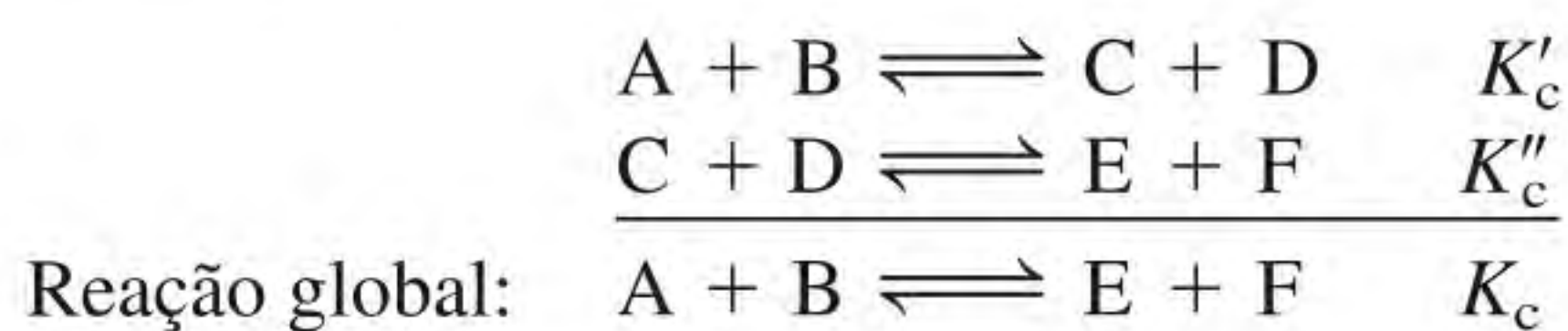
$$A + B \rightleftharpoons C + D$$
$$C + D \rightleftharpoons E + F$$

Os produtos formados na primeira reação, C e D, reagem posteriormente originando os produtos E e F. No equilíbrio, podemos escrever duas constantes de equilíbrio distintas:

$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

e

$$K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

A reação global é dada pela soma das duas reações

$$\begin{array}{lll} & A + B \rightleftharpoons C + D & K'_c \\ & C + D \rightleftharpoons E + F & K''_c \\ \hline \text{Reação global:} & A + B \rightleftharpoons E + F & K_c \end{array}$$

e a constante de equilíbrio $K_c$ para a reação global é

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

A expressão obtida é igual à que resulta do produto das expressões de $K'_c$ e $K''_c$:

$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

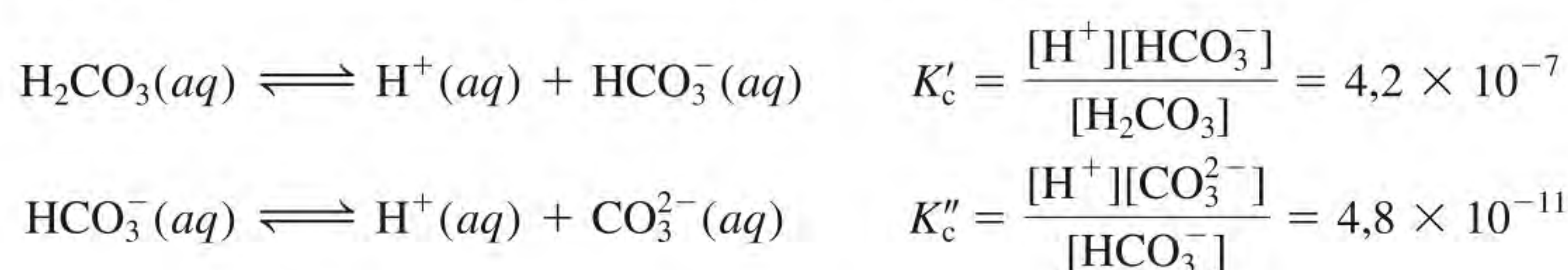
Portanto,

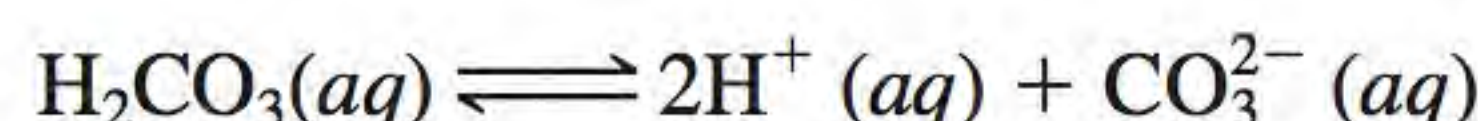
$$K_c = K'_c K''_c \qquad (14.9)$$

Podemos fazer agora uma afirmação importante acerca dos equilíbrios múltiplos: *se uma reação puder ser expressa como a soma de duas ou mais reações, a constante de equilíbrio da reação global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reações individuais.*

Entre os muitos exemplos de equilíbrios múltiplos conhecidos está a ionização dos ácidos dipróticos em solução aquosa. As constantes de equilíbrio a seguir foram determinadas para o ácido carbônico ($H_2CO_3$) a 25°C:

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K'_c = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K''_c = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}8 \times 10^{-11}$$

A reação global é a soma destas duas reações

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

e a constante de equilíbrio correspondente é dada por

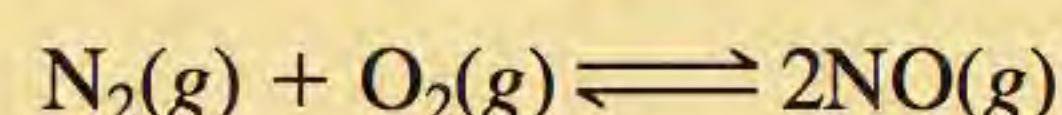
$$K_c = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

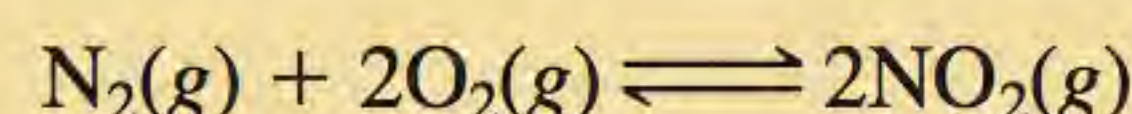
Usando a Equação (14.9), obtemos

$$\begin{aligned} K_c &= K'_c K''_c \\ &= (4{,}2 \times 10^{-7})(4{,}8 \times 10^{-11}) \\ &= 2{,}0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

### *Revisão de conceitos*

É dada a constante de equilíbrio da reação

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Suponha que você deseja calcular a constante de equilíbrio da reação

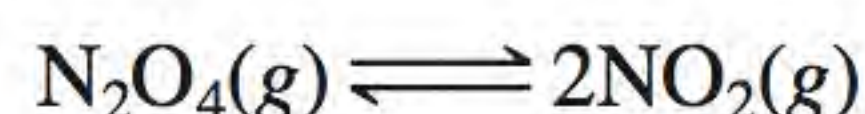
$$N_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Que valor adicional de constante de equilíbrio (de outra reação) você precisa para fazer este cálculo? Pressuponha que todos os equilíbrios são estudados à mesma temperatura.

## Forma de $K$ e equação de equilíbrio

Antes de concluir esta seção, devemos analisar duas regras importantes sobre como escrever constantes de equilíbrio:

O inverso de $x$ é $1/x$.

1. Quando a equação da reação reversível for escrita no sentido oposto, a constante de equilíbrio é o inverso da constante de equilíbrio original. Assim, se escrevermos o equilíbrio de $NO_2$-$N_2O_4$ como

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

então, a 25°C

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4{,}63 \times 10^{-3}$$

Contudo, também podemos representar o equilíbrio como

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

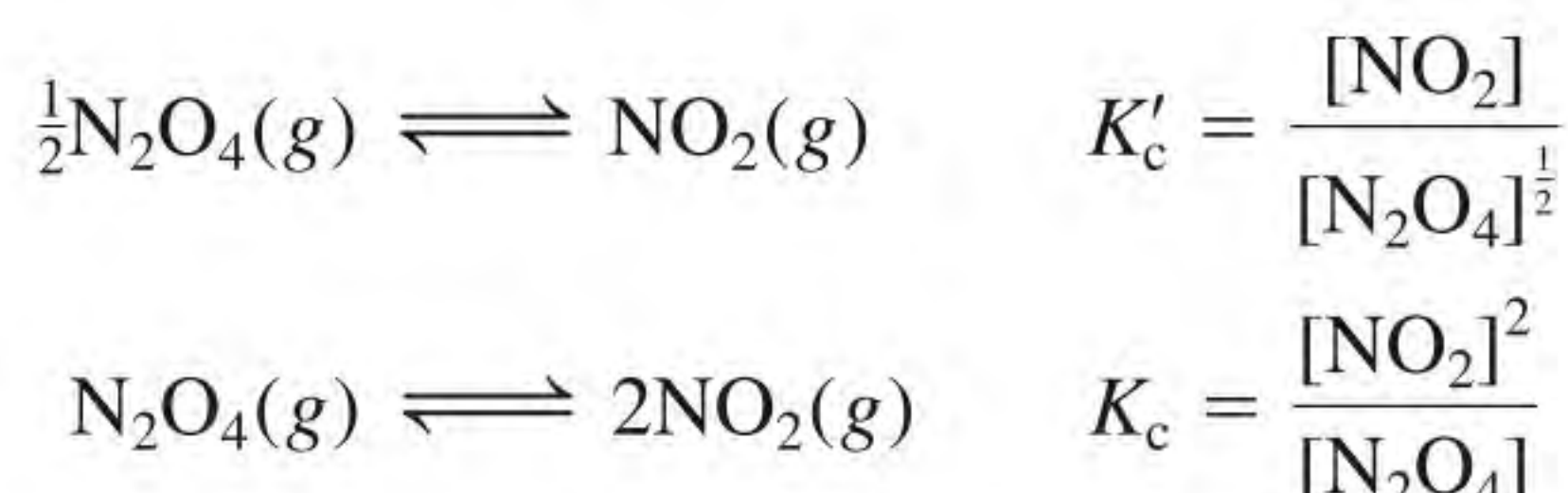
e a constante de equilíbrio é agora dada por

$$K'_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4{,}63 \times 10^{-3}} = 216$$

Como se vê, $K_c = 1/K'_c$ ou $K_cK'_c = 1{,}00$. Tanto $K_c$ como $K'_c$ são constantes de equilíbrio válidas, mas não tem qualquer significado dizer que a constante de equilíbrio do sistema $NO_2$-$N_2O_4$ é $4{,}63 \times 10^{-3}$, ou 216, a não ser que especifiquemos como está escrita a equação de equilíbrio.

2. O valor de $K$ depende também da forma como se acertou a equação de equilíbrio. Consideramos a seguir duas maneiras de escrever o mesmo equilíbrio:

$$\tfrac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K'_c = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$$

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Observando os expoentes vemos que $K'_c = \sqrt{K_c}$. A partir da Tabela 14.1, sabemos que $K_c = 4{,}63 \times 10^{-3}$; por conseguinte, $K'_c = 0{,}0680$.

De acordo com a lei da ação das massas, cada concentração na expressão da constante de equilíbrio é elevada a um expoente igual ao seu coeficiente estequiométrico. Assim, se multiplicarmos uma equação química por dois, a constante de equilíbrio correspondente será o quadrado do valor original; se multiplicarmos a equação por três, a constante de equilíbrio será o cubo do valor original, e assim por diante O exemplo de $NO_2$-$N_2O_4$ ilustra uma vez mais a necessidade de escrever a equação química quando nos referimos ao valor numérico da constante de equilíbrio.

O Exemplo 14.7 trata da relação entre constantes de equilíbrio de equações que descrevem a mesma reação, mas que são balanceadas de forma diferente.

## Exemplo 14.7

A reação de produção da amônia pode ser escrita de várias formas:

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
(b) $\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$
(c) $\tfrac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}NH_3(g)$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Escreva a expressão da constante de equilíbrio relativa a cada uma das formas. (Exprima as concentrações das espécies reagentes em mol/L.)

(d) Como as constantes de equilíbrio se relacionam entre si?

***Estratégia*** São dadas três equações diferentes para o mesmo sistema reacional. Lembre que a expressão da constante de equilíbrio depende de como a equação é acertada, isto é, dos coeficientes estequiométricos usados na equação.

***Resolução***

(a) $K_a = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

(b) $K_b = \dfrac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{3}{2}}}$

(c) $K_c = \dfrac{[NH_3]^{\frac{2}{3}}}{[N_2]^{\frac{1}{3}}[H_2]}$

(d) $K_a = K_b^2$

$K_a = K_c^3$

$K_b^2 = K_c^3$ ou $K_b = K_c^{\frac{3}{2}}$

Problema semelhante: 14.20.

***Exercício*** Escreva a expressão da constante de equilíbrio ($K_c$) relativa a cada uma das reações seguintes e mostre como elas estão relacionadas entre si: (a) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$, (b) $O_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}O_3(g)$.

### Revisão de conceitos

A partir da seguinte expressão de constante de equilíbrio, escreva uma equação química balanceada para a reação na fase gasosa.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2[H_2O]^4}{[NO_2]^2[H_2]^7}$$

## Resumo das regras para escrever as expressões da constante de equilíbrio

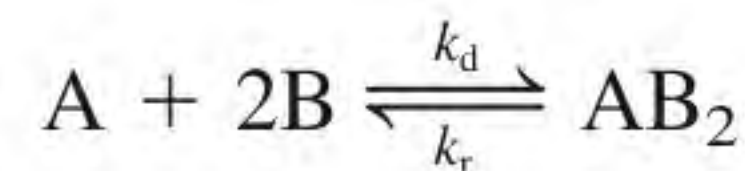
1. Na fase condensada, as concentrações das espécies reagentes são expressas em mol/L; em fase gasosa, as concentrações podem ser expressas em mol/L ou em atm. $K_c$ relaciona-se com $K_P$ por uma equação simples [Equação (14.5)].
2. As concentrações de sólidos puros, líquidos puros (em equilíbrios heterogêneos) e solventes (em equilíbrios homogêneos) não aparecem nas expressões da constante de equilíbrio.
3. A constante de equilíbrio ($K_c$ ou $K_P$) é tratada como uma quantidade adimensional.
4. Ao atribuir um valor à constante de equilíbrio, devemos especificar a respectiva equação química balanceada e a temperatura.
5. Se a reação puder ser expressa como a soma de duas ou mais reações, a constante de equilíbrio da reação global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reações individuais.

## 14.3 Relação entre cinética química e equilíbrio químico

Vimos que $K$, definido na Equação (14.2), é constante a uma dada temperatura, independentemente de variações nas concentrações individuais no equilíbrio (rever Tabela 14.1). Se considerarmos a cinética das reações químicas, podemos perceber a razão deste comportamento e, ao mesmo tempo, aprofundar o nosso conhecimento sobre o processo de equilíbrio.

Para rever os mecanismos de reação, veja a Seção 13.5.

Suponhamos que a seguinte reação reversível ocorra segundo um mecanismo que consiste em uma *etapa elementar*, quer no sentido direto quer no sentido inverso:

$$A + 2B \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

A velocidade da reação direta é dada por

$$\text{velocidade}_d = k_d[A][B]^2$$

e a velocidade da reação inversa por

$$\text{velocidade}_i = k_i[AB_2]$$

onde $k_d$ e $k_i$ são as constantes de velocidade das reações direta e inversa, respectivamente. No equilíbrio, quando não há variações macroscópicas ao longo do tempo, as duas velocidades devem ser iguais:

$$\text{velocidade}_d = \text{velocidade}_i$$

ou

$$k_d[A][B]^2 = k_i[AB_2]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Dado que $k_d$ e $k_i$ são constantes a uma dada temperatura, a sua razão também é uma constante, que é igual à constante de equilíbrio $K_c$.

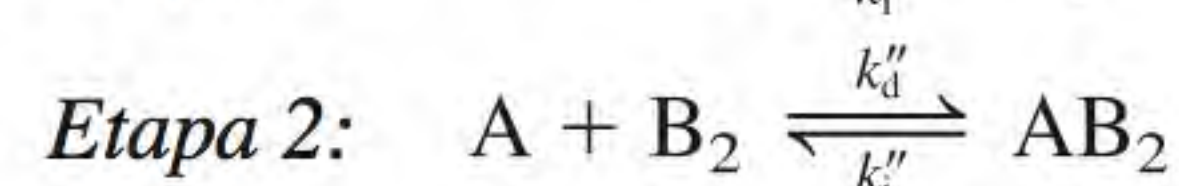
$$\frac{k_d}{k_i} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Por isso, $K_c$ é sempre uma constante, independentemente das concentrações das espécies presentes no equilíbrio, porque é sempre igual a $k_d/k_i$, o quociente entre duas quantidades que, por sua vez, são constantes a uma dada temperatura. Como as constantes de velocidade são dependentes da temperatura [ver Equação (13.11)], a constante de equilíbrio também deve variar com a temperatura.

Suponhamos, agora, que a mesma reação tenha um mecanismo com mais de uma etapa elementar. Considere que o mecanismo ocorre nas duas etapas seguintes:

$$\textit{Etapa 1:} \quad 2B \underset{k'_i}{\overset{k'_d}{\rightleftharpoons}} B_2$$

$$\textit{Etapa 2:} \quad A + B_2 \underset{k''_i}{\overset{k''_d}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

$$\textit{Reação global:} \quad A + 2B \rightleftharpoons AB_2$$

Este é um exemplo de equilíbrio múltiplo, discutido na Seção 14.2. Escrevemos as expressões para as constantes de equilíbrio:

$$K' = \frac{k'_d}{k'_i} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \qquad (14.10)$$

$$K'' = \frac{k''_d}{k''_i} = \frac{[AB_2]}{[A][B_2]} \tag{14.11}$$

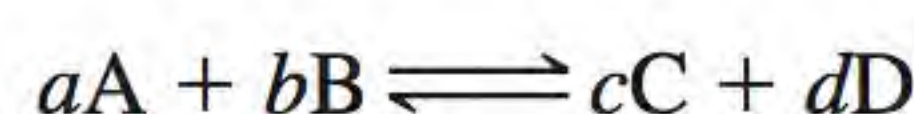
Multiplicando a Equação (14.10) pela Equação (14.11), obtemos

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Para a reação global, escrevemos

$$K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

Como tanto $K'$ quanto $K''$ são constantes, $K_c$ também é uma constante. Este resultado pode ser generalizado para a reação

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Independentemente de o mecanismo desta reação ter apenas uma etapa ou diversas etapas, podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio de acordo com a lei da ação das massas mostrada na Equação (14.2):

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

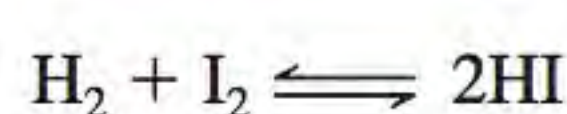
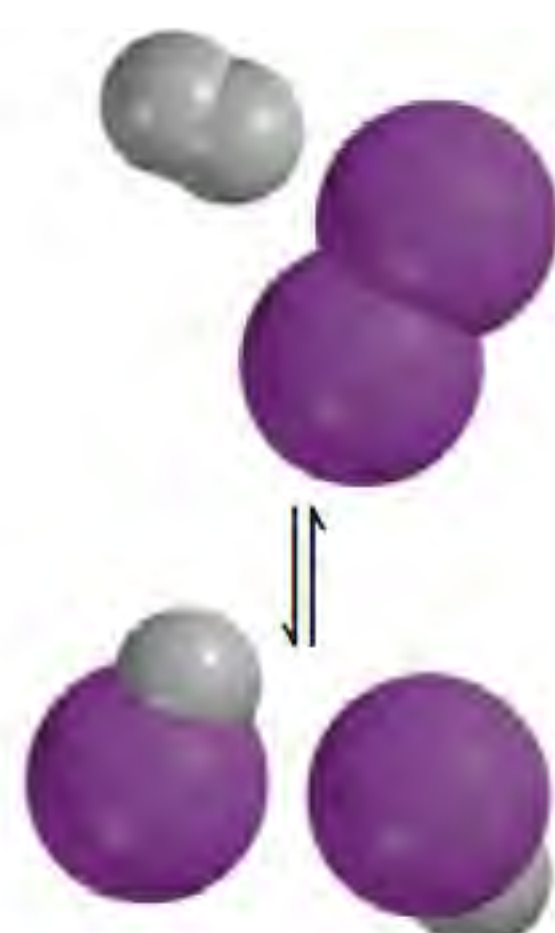
Em resumo, vimos que, do ponto de vista da cinética química, a constante de equilíbrio de uma reação pode ser expressa como a razão das constantes de velocidade das reações direta e inversa. Esta análise explica por que a constante de equilíbrio é uma constante e por que o seu valor varia com a temperatura.

### Revisão de conceitos

A constante de equilíbrio ($K_c$) da reação $A \rightleftharpoons B + C$ é $4{,}8 \times 10^{-2}$ a 80°C. Se a constante de velocidade da reação direta for $3{,}2 \times 10^2$ s$^{-1}$, calcule a constante de velocidade da reação inversa.

## 14.4 Que informações a constante de equilíbrio fornece?

Vimos anteriormente que é possível calcular a constante de equilíbrio a partir das concentrações no equilíbrio. Uma vez conhecido o valor da constante de equilíbrio, usamos a Equação (14.2) para calcular as concentrações no equilíbrio desconhecidas – não esquecendo que a constante de equilíbrio só é constante se a temperatura não variar. Em geral, a constante de equilíbrio ajuda a prever o sentido em que prosseguirá a reação da mistura reacional até atingir o equilíbrio e a calcular as concentrações dos reagentes e dos produtos logo que o equilíbrio tenha sido atingido. Os diferentes aspectos da utilização da constante de equilíbrio serão abordados nesta seção.

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

### Previsão do sentido de uma reação

A constante de equilíbrio $K_c$ para a formação do iodeto de hidrogênio a partir do hidrogênio molecular e do iodo molecular na fase gasosa

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

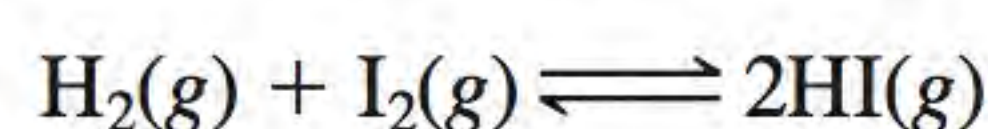



**Figura 14.5** O sentido de uma reação reversível até atingir o equilíbrio depende dos valores relativos de $Q_c$ e $K_c$. Repare que $K_c$ é uma constante a uma dada temperatura, mas $Q_c$ varia de acordo com as quantidades relativas presentes de reagentes e de produtos.

é 54,3 a 430°C. Suponhamos que, em um certo experimento, colocamos em um recipiente com a capacidade de 1,00 L, 0,243 mol de $H_2$, 0,146 mol de $I_2$ e 1,98 mol de HI a 430°C. O sentido da reação predominante será o da formação de mais $H_2$ e $I_2$ ou o da formação de mais HI? Utilizando as concentrações iniciais na expressão da constante de equilíbrio, escrevemos

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1{,}98)^2}{(0{,}243)(0{,}146)} = 111$$

onde o índice 0 indica concentrações iniciais (antes de se atingir o equilíbrio). Como o quociente $[HI]_0^2/[H_2]_0[I_2]_0$ é maior do que $K_c$, este sistema não está em equilíbrio.

Para as reações que não atingiram o equilíbrio, como a formação do HI considerada anteriormente, obtemos o ***quociente de reação*** **($Q_c$)**, em vez da constante de equilíbrio, *substituindo as concentrações iniciais na expressão da constante de equilíbrio*. Para determinar o sentido em que a reação prosseguirá até atingir o equilíbrio, devemos comparar os valores de $Q_c$ e de $K_c$. Podem ocorrer três situações:

Não se esqueça de que o método para calcular $Q$ é o mesmo que o utilizado para $K$, com a exceção de que são usadas concentrações que não estão em equilíbrio.

- $Q_c < K_c$ A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e dos reagentes é muito pequena. Para atingir o equilíbrio, os reagentes têm de ser convertidos em produtos. O sistema evolui da esquerda para a direita (consumindo reagentes, formando produtos) até atingir o equilíbrio.
- $Q_c = K_c$ As concentrações iniciais são as concentrações de equilíbrio. O sistema está em equilíbrio.
- $Q_c > K_c$ A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e dos reagentes é muito grande. Para atingir o equilíbrio, os produtos têm de ser convertidos em reagentes. O sistema evolui da direita para a esquerda (consumindo produtos, formando reagentes) até atingir o equilíbrio.

A Figura 14.5 mostra a comparação entre $K_c$ e $Q_c$.

O Exemplo 14.8 mostra como o valor de $Q_c$ permite determinar o sentido de evolução da reação até atingir o equilíbrio.

## Exemplo 14.8

No início de uma reação, há 0,249 mol de $N_2$, $3{,}21 \times 10^{-2}$ mols de $H_2$ e $6{,}42 \times 10^{-4}$ mols de $NH_3$ em um recipiente reacional com a capacidade de 3,50 L e à temperatura de 375°C. Se a constante de equilíbrio ($K_c$) da reação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

*(Continua)*

(*Continuação*)

é 1,2 a esta temperatura, diga se o sistema está em equilíbrio. Se não estiver, preveja em que sentido evoluirá a reação.

***Estratégia*** São dadas as quantidades iniciais dos gases (em mols) em um recipiente de capacidade conhecida (em litros), então podemos calcular as suas concentrações molares e, assim, o quociente de reação ($Q_c$). Como a comparação de $Q_c$ com $K_c$ permite determinar se o sistema está ou não no equilíbrio e em que sentido a reação prosseguirá até atingir o equilíbrio?

***Resolução*** As concentrações iniciais das espécies presentes na reação são

$$[N_2]_0 = \frac{0{,}249 \text{ mol}}{3{,}50 \text{ L}} = 0{,}0711\ M$$

$$[H_2]_0 = \frac{3{,}21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3{,}50 \text{ L}} = 9{,}17 \times 10^{-3}\ M$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6{,}42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3{,}50 \text{ L}} = 1{,}83 \times 10^{-4}\ M$$

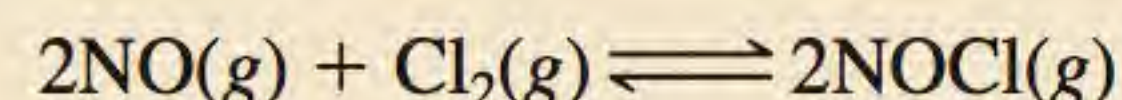
Em seguida escrevemos

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1{,}83 \times 10^{-4})^2}{(0{,}0711)(9{,}17 \times 10^{-3})^3} = 0{,}611$$

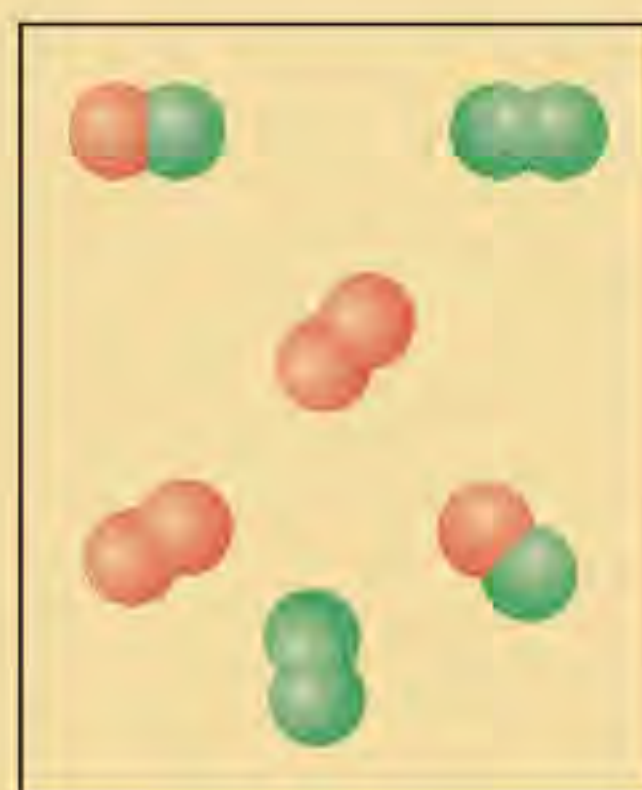
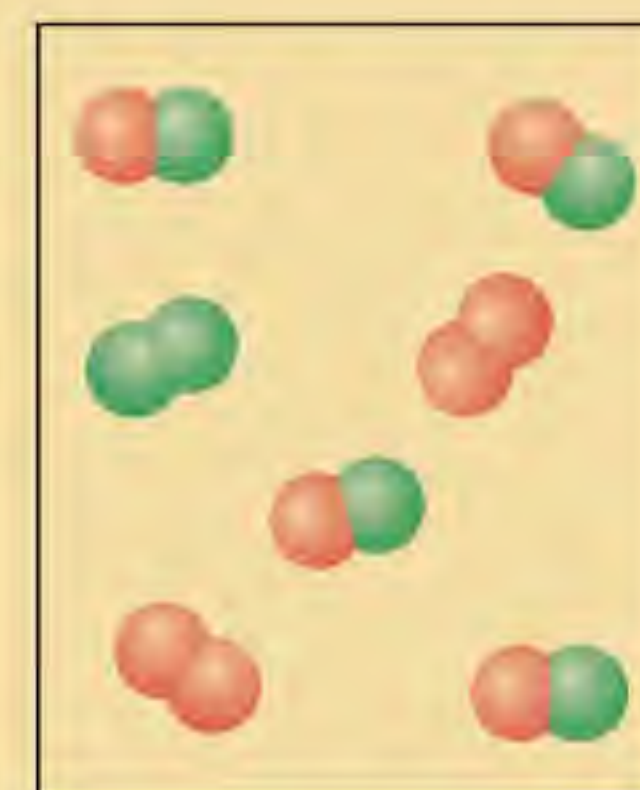
Como $Q_c$ é menor do que $K_c$ (1,2), o sistema não está em equilíbrio. O resultado será um aumento da concentração de $NH_3$ e uma diminuição das concentrações de $N_2$ e $H_2$. Isto é, a reação vai evoluir da esquerda para a direita até atingir o equilíbrio.

Problemas semelhantes: 14.39, 14.40.

***Exercício*** A constante de equilíbrio ($K_c$) para a formação de cloreto de nitrosila, um composto amarelo-alaranjado, a partir de óxido nítrico e cloro molecular

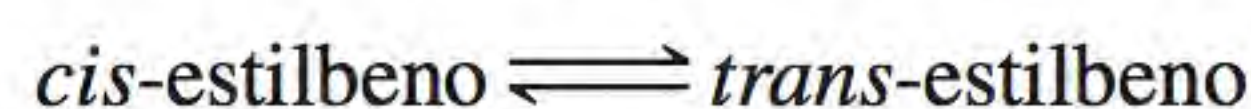
$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

é $6{,}5 \times 10^4$ a 35°C. Em um dado experimento, misturam-se em um frasco (com a capacidade de 2,0 L) $2{,}0 \times 10^{-2}$ mols de NO, $8{,}3 \times 10^{-3}$ mols de $Cl_2$ e 6,8 mols de NOCl. Em que sentido o sistema evolui até atingir o equilíbrio?

## Revisão de conceitos

A constante de equilíbrio ($K_c$) da reação $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ é 3 a uma dada temperatura. Qual dos diagramas apresentados corresponde à reação em equilíbrio? Para as misturas que não estiverem em equilíbrio, a reação predominante se deslocará no sentido direto ou no sentido inverso para alcançar o equilíbrio?

(a) (b) (c)

## Cálculo das concentrações de equilíbrio

Se conhecermos a constante de equilíbrio de uma dada reação, podemos calcular as concentrações da mistura no equilíbrio a partir das concentrações iniciais. Frequentemente, só são dadas as concentrações iniciais dos reagentes. Consideremos o seguinte sistema que envolve dois compostos orgânicos, *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno, em um solvente hidrocarboneto apolar (Figura 14.6):

$$cis\text{-estilbeno} \rightleftharpoons trans\text{-estilbeno}$$

A constante de equilíbrio ($K_c$) para este sistema é 24,0 a 200°C. Suponhamos que inicialmente só esteja presente *cis*-estilbeno em uma concentração de 0,850 mol/L. Como calcular as concentrações de *cis*- e *trans*-estilbeno no equilíbrio? A partir da estequiometria da reação, vemos que, a cada mol de *cis*-estilbeno convertido, se forma um mol de *trans*-estilbeno. Seja $x$ a concentração de *trans*-estilbeno no equilíbrio em mol/L, então a concentração de *cis*-estilbeno no equilíbrio deve ser $(0{,}850 - x)$ mol/L. É útil resumir as variações na concentração como segue:

| | *cis*-estilbeno | ⇌ | *trans*-estilbeno |
|---|---|---|---|
| Inicial ($M$): | 0,850 | | 0 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $(0{,}850 - x)$ | | $x$ |

Este processo de determinação das concentrações de equilíbrio é muitas vezes chamado de método de ICE, o acrônimo em inglês para "Initial" (Inicial), "Change" (Variação) e "Equilibrium" (Equilíbrio).

Uma variação positiva (+) representa um aumento e uma variação negativa (−) indica uma diminuição da concentração no equilíbrio. Em seguida escrevemos a expressão da constante de equilíbrio

$$K_c = \frac{[trans\text{-estilbeno}]}{[cis\text{-estilbeno}]}$$

$$24{,}0 = \frac{x}{0{,}850 - x}$$

$$x = 0{,}816\ M$$

Depois de resolver $x$, calculamos as concentrações de *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno no equilíbrio da seguinte forma:

$$[trans\text{-estilbeno}] = (0{,}850 - 0{,}816)\ M = 0{,}034$$

$$[cis\text{-estilbeno}] = 0{,}816\ M$$

Para testar os resultados, usamos as concentrações de equilíbrio para calcular $K_c$.

Em seguida, resumimos o procedimento adotado para resolver problemas de constantes de equilíbrio:

1. Expresse as concentrações de todas as espécies no equilíbrio em função das concentrações iniciais e de uma única incógnita $x$, que representa a variação na concentração.
2. Escreva a expressão da constante de equilíbrio em função das concentrações no equilíbrio. Conhecendo o valor da constante de equilíbrio, resolva $x$.
3. Depois de resolver $x$, calcule as concentrações de todas as espécies no equilíbrio.

Os Exemplos 14.9 e 14.10 ilustram a aplicação deste procedimento.

cis-estilbeno

trans-estilbeno

**Figura 14.6** Reação de equilíbrio entre *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno. Repare que ambas as moléculas têm a mesma fórmula molecular ($C_{14}H_{12}$) e o mesmo tipo de ligações. Porém, no *cis*-estilbeno, os anéis de benzeno estão do mesmo lado da ligação C═C e os átomos de H estão do outro lado, enquanto no *trans*-estilbeno os anéis de benzeno (e os átomos de H) estão em lados opostos relativamente à ligação C═C. Estes compostos têm pontos de fusão e momentos de dipolo diferentes.

## Exemplo 14.9

Introduziu-se em um recipiente de aço inox com capacidade de 1 L uma mistura de 0,500 mol de $H_2$ e 0,500 mol de $I_2$ à temperatura de 430°C. A constante de equilíbrio $K_c$ da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ é 54,3 a esta temperatura. Calcule as concentrações de $H_2$, $I_2$ e HI no equilíbrio.

(*Continua*)

(*Continuação*)

***Estratégia*** São dadas as quantidades iniciais dos gases (em mols) em um recipiente de volume conhecido (em litros), então podemos calcular as suas concentrações molares. Inicialmente, como não há HI, o sistema não poderia estar em equilíbrio. Portanto, algum $H_2$ reagiria com a mesma quantidade de $I_2$ (por quê?) para formar HI até estabelecer o equilíbrio.

***Resolução*** Seguimos o procedimento anterior para calcular as concentrações de equilíbrio.

*Etapa 1:* De acordo com a estequiometria da reação, 1 mol de $H_2$ reage com 1 mol de $I_2$ para dar 2 mols de HI. Seja $x$ o decréscimo na concentração (mol/L) de $H_2$ e de $I_2$ no equilíbrio. Então a concentração de HI no equilíbrio deve ser $2x$. A seguir apresentamos resumidamente as variações nas concentrações:

| | $H_2$ | + | $I_2$ | $\rightleftharpoons$ | 2HI |
|---|---|---|---|---|---|
| Inicial ($M$): | 0,500 | | 0,500 | | 0,000 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $-x$ | | $+2x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $(0{,}500 - x)$ | | $(0{,}500 - x)$ | | $2x$ |

*Etapa 2:* A constante de equilíbrio é dada por

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Substituindo, obtemos

$$54{,}3 = \frac{(2x)^2}{(0{,}500 - x)(0{,}500 - x)}$$

Determinando a raiz quadrada de ambos os membros da equação, obtemos

$$7{,}37 = \frac{2x}{0{,}500 - x}$$
$$x = 0{,}393\ M$$

*Etapa 3:* No equilíbrio, as concentrações são

$$[H_2] = (0{,}500 - 0{,}393)\ M = 0{,}107\ M$$
$$[I_2] = (0{,}500 - 0{,}393)\ M = 0{,}107\ M$$
$$[HI] = 2 \times 0{,}393\ M = 0{,}786\ M$$

***Verificação*** Você pode confirmar as suas respostas calculando $K_c$ a partir das concentrações no equilíbrio. Recorde-se de que $K_c$ é a constante para uma dada reação a uma certa temperatura.

Problema semelhante: 14.48.

***Exercício*** Considere a reação do Exemplo 14.9. Começando com uma concentração de 0,040 $M$ para HI, calcule as concentrações de HI, $H_2$ e $I_2$ no equilíbrio.

## Exemplo 14.10

Para a mesma reação e à mesma temperatura que no Exemplo 14.9, suponha que as concentrações iniciais de $H_2$, $I_2$ e HI são 0,00623 $M$, 0,00414 $M$ e 0,0224 $M$, respectivamente. Calcule as concentrações destas espécies no equilíbrio.

***Estratégia*** Podemos calcular o quociente de reação ($Q_c$) com as concentrações iniciais para ver se o sistema está em equilíbrio ou não e em que sentido a reação prosseguirá até alcançar o equilíbrio. Uma comparação de $Q_c$ com $K_c$ permite também

determinar se haverá um decréscimo em $H_2$ e $I_2$ ou em HI à medida que o equilíbrio é estabelecido.

***Resolução*** Primeiro calculamos $Q_c$ como segue:

$$Q_c = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0,0224)^2}{(0,00623)(0,00414)} = 19,5$$

Dado que $Q_c$ (19,5) é menor do que $K_c$ (54,3), concluímos que a reação prosseguirá da esquerda para a direita até que o equilíbrio seja atingido (ver Figura 14.4); isto é, haverá um decréscimo nas concentrações de $H_2$ e $I_2$ e um acréscimo na de HI.

*Etapa 1:* Consideremos $x$ o decréscimo nas concentrações (mol/L) de $H_2$ e $I_2$ até atingir o equilíbrio. Com base na estequiometria da reação, é fácil ver que o aumento da concentração de HI deve ser $2x$. Em seguida escrevemos

| | $H_2$ | + | $I_2$ | $\rightleftharpoons$ | 2HI |
|---|---|---|---|---|---|
| Inicial ($M$): | 0,00623 | | 0,00414 | | 0,0224 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $-x$ | | $+2x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $(0,00623 - x)$ | | $(0,00414 - x)$ | | $(0,0224 + 2x)$ |

*Etapa 2:* A constante de equilíbrio é

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Substituindo, obtemos

$$54,3 = \frac{(0,0224 + 2x)^2}{(0,00623 - x)(0,00414 - x)}$$

Não é possível resolver esta equação pelo método da raiz quadrada, pois as concentrações iniciais de $[H_2]$ e $[I_2]$ são diferentes. Em vez disso, aplicamos a propriedade distributiva

$$54,3(2,58 \times 10^{-5} - 0,0104x + x^2) = 5,02 \times 10^{-4} + 0,0896x + 4x^2$$

Agrupando os termos, obtemos

$$50,3x^2 - 0,654x + 8,98 \times 10^{-4} = 0$$

Esta é uma equação de segundo grau da forma $ax^2 + bx + c = 0$. A solução para uma equação quadrática (ver Apêndice 4) é

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Neste caso, temos $a = 50,3$, $b = -0,654$ e $c = 8,98 \times 10^{-4}$, de modo que

$$x = \frac{0,654 \pm \sqrt{(-0,654)^2 - 4(50,3)(8,98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50,3}$$

$$x = 0,0114\,M \quad \text{ou} \quad x = 0,00156\,M$$

A primeira solução é fisicamente impossível, dado que as quantidades de $H_2$ e $I_2$ que teriam reagido seriam maiores do que as presentes inicialmente. A segunda solução dá a resposta correta. Repare que, ao resolver equações de segundo grau deste tipo, uma resposta é sempre fisicamente impossível, por isso a escolha do valor de $x$ é fácil.

(*Continua*)

(*Continuação*)

*Etapa 3:* As concentrações no equilíbrio são

$$[H_2] = (0{,}00623 - 0{,}00156)\ M = 0{,}00467\ M$$
$$[I_2] = (0{,}00414 - 0{,}00156)\ M = 0{,}00258\ M$$
$$[HI] = (0{,}0224 + 2 \times 0{,}00156)\ M = 0{,}0255\ M$$

***Verificação*** Você pode verificar as respostas por meio do cálculo de $K_c$ usando as concentrações de equilíbrio. Recorde que $K_c$ é uma constante para uma dada reação a uma certa temperatura.

Problema semelhante: 14.90.

***Exercício*** A constante de equilíbrio ($K_c$) para a reação

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

é $1{,}1 \times 10^{-3}$ a 1280°C. Calcule as concentrações das espécies no equilíbrio quando as suas concentrações iniciais forem $[Br_2] = 6{,}3 \times 10^{-2}\ M$ e $[Br] = 1{,}2 \times 10^{-2}\ M$.

Os Exemplos 14.9 e 14.10 mostram que podemos calcular as concentrações de todas as espécies reagentes no equilíbrio se conhecermos a constante de equilíbrio e as concentrações iniciais. Estas informações são muito importantes para a estimativa do rendimento da reação. Por exemplo, se a reação entre $H_2$ e $I_2$ para formar HI fosse completa, o número de mols de HI formado no Exemplo 14.9 seria $2 \times 0{,}500$ mol, ou 1,00 mol. Contudo, devido à existência do equilíbrio, a quantidade de HI formado não pode ser superior a $2 \times 0{,}393$ mol, ou 0,786 mol, o que corresponde a um rendimento de 78,6%.

## 14.5 Fatores que afetam o equilíbrio químico

O equilíbrio químico resulta de um balanço entre as reações direta e inversa. Na maioria dos casos, este equilíbrio é um tanto sensível. Variações nas condições experimentais podem perturbar o equilíbrio e deslocar sua posição, dando origem a uma maior ou menor quantidade do produto desejado. Quando se diz que a posição do equilíbrio se desloca para a direita, por exemplo, isso significa que a reação que ocorre é da esquerda para a direita. As variáveis que podem ser controladas experimentalmente são concentração, pressão, volume e temperatura. Vamos ver agora como cada uma destas variáveis afeta um sistema reacional em equilíbrio. Em seguida, analisamos o efeito de um catalisador sobre o equilíbrio.

### Princípio de Le Châtelier

Animação
O Princípio de Le Châtelier

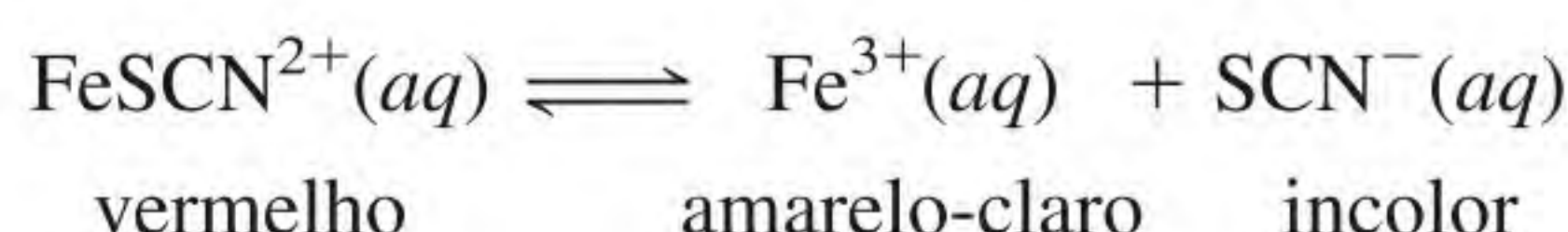
Há uma regra que ajuda a prever o sentido de uma dada reação que evolui para o equilíbrio quando ocorre uma variação de concentração, pressão, volume ou temperatura. Esta regra, conhecida como ***princípio de Le Châtelier***,[3] diz que *se um sistema em equilíbrio for perturbado externamente, o sistema ajusta-se de forma a minimizar a ação dessa perturbação*. Aqui, a palavra "perturbação" significa uma variação na concentração, na pressão, no volume ou na temperatura que afaste o sistema do estado de equilíbrio. Usaremos o princípio de Le Châtelier para determinar os efeitos de tais variações.

[3] Henry Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francês. Le Châtelier trabalhou em metalurgia, cimentos, vidros, combustíveis e explosivos. Apesar de ser um cientista, ele também ficou conhecido por sua habilidade na gestão industrial.

**Figura 14.7** Efeito da alteração da concentração na posição do equilíbrio. (a) Uma solução aquosa de $Fe(SCN)_3$. A cor da solução se deve aos íons vermelhos $FeSCN^{2+}$ e aos íons amarelos $Fe^{3+}$. (b) Depois de adicionar NaSCN à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a esquerda. (c) Depois de adicionar $Fe(NO_3)_3$ à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a esquerda. (d) Depois de adicionar $H_2C_2O_4$ à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a direita. O amarelo se deve aos íons $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

## Variações na concentração

O tiocianato de ferro(III) [$Fe(SCN)_3$] dissolve-se facilmente em água, dando origem a uma solução vermelha. A cor vermelha deve-se à presença do íon $FeSCN^{2+}$ hidratado. O equilíbrio entre o íon não dissociado $FeSCN^{2+}$ e os íons $Fe^{3+}$ e $SCN^-$ é dado por

$$\underset{\text{vermelho}}{FeSCN^{2+}(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{amarelo-claro}}{Fe^{3+}(aq)} + \underset{\text{incolor}}{SCN^-(aq)}$$

O que acontece se adicionarmos tiocianato de sódio (NaSCN) a esta solução? Neste caso, a perturbação aplicada ao sistema em equilíbrio é um aumento na concentração de $SCN^-$ (resultante da dissociação de NaSCN). Como resposta a esta perturbação, alguns íons $Fe^{3+}$ reagem com os íons $SCN^-$ adicionados e o equilíbrio desloca-se da direita para a esquerda:

$$FeSCN^{2+}(aq) \longleftarrow Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq)$$

Portanto, a cor vermelha da solução intensifica-se (Figura 14.7). Da mesma forma, se adicionássemos nitrato de Ferro(III) [$Fe(NO_3)_3$] à solução original, a cor vermelha se intensificaria porque os íons $Fe^{3+}$ [do $Fe(NO_3)_3$] deslocariam o equilíbrio da direita para a esquerda.

Tanto $Na^+$ quanto $NO_3^-$ são íons espectadores incolores.

Suponhamos agora que adicionamos ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) à solução original. O ácido oxálico ioniza-se em solução aquosa dando origem ao íon oxalato, $C_2O_4^{2-}$, que se liga fortemente aos íons $Fe^{3+}$. A formação do íon amarelo estável $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ retira os íons livres $Fe^{3+}$ da solução. Consequentemente, há a dissociação de mais unidades $FeSCN^{2+}$ e o equilíbrio desloca-se da esquerda para a direita:

$$FeSCN^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq)$$

A solução vermelha torna-se amarela devido à formação de íons $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

O ácido oxálico é usado para retirar manchas de ferrugem, ou seja, $Fe_2O_3$, das banheiras metálicas.

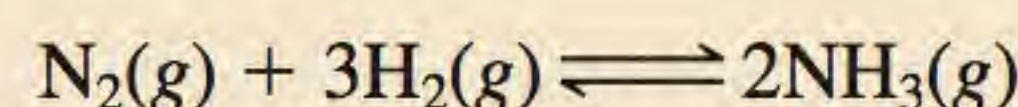
Este experimento mostra que, no equilíbrio, todos os reagentes e produtos estão presentes no sistema reacional. Além disso, o aumento das concentrações dos produtos ($Fe^{3+}$ ou $SCN^-$) desloca o equilíbrio para a esquerda, e a diminuição da concentração do produto $Fe^{3+}$ desloca o equilíbrio para a direita. Estes resultados são precisamente os previstos pelo princípio de Le Châtelier.

O Exemplo 14.11 mostra o efeito da variação na concentração sobre a posição do equilíbrio.

Como o princípio de Le Châtelier se limita a resumir o comportamento observado nos sistemas em equilíbrio, é incorreto dizer que uma determinada alteração do equilíbrio ocorre "como consequência" do princípio de Le Châtelier.

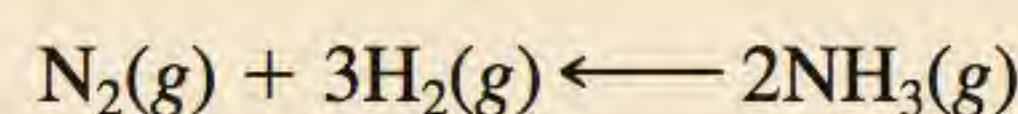
## Exemplo 14.11

A constante de equilíbrio $K_c$ para a reação

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

é $2{,}37 \times 10^{-3}$ a 720°C. Em um dado experimento, as concentrações de equilíbrio são $[N_2] = 0{,}683\ M$, $[H_2] = 8{,}80\ M$ e $[NH_3] = 1{,}05\ M$. Suponha que um pouco de $NH_3$ é adicionado à mistura, de modo que sua concentração aumenta para $3{,}65\ M$. (a) Recorra ao princípio de Le Châtelier para prever em que sentido se desloca a reação até atingir um novo equilíbrio. (b) Confirme a sua previsão calculando o quociente de reação $Q_c$ e comparando o seu valor com o de $K_c$.

***Estratégia*** (a) Qual é a perturbação aplicada ao sistema? Como o sistema se ajusta após a perturbação a que foi submetido? (b) No instante em que se adiciona um pouco de $NH_3$, o sistema deixa de estar em equilíbrio. Como calcular $Q_c$ para a reação nesse instante? Como a comparação de $Q_c$ com $K_c$ indica o sentido da reação até atingir o equilíbrio?

***Resolução*** (a) A perturbação aplicada ao sistema é a adição de $NH_3$. Para compensar esta perturbação, uma parte do $NH_3$ reage para produzir $N_2$ e $H_2$ até que se estabeleça um novo equilíbrio. A reação desloca-se, portanto, para a esquerda, isto é,

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longleftarrow 2NH_3(g)$$

(b) No instante em que se adiciona $NH_3$, o sistema deixa de estar em equilíbrio. O quociente de reação é dado por

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} \\ &= \frac{(3{,}65)^2}{(0{,}683)(8{,}80)^3} \\ &= 2{,}86 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

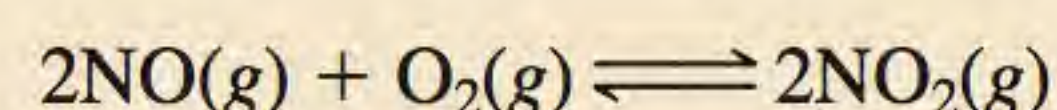
Como este valor é maior do que $2{,}37 \times 10^{-3}$, a reação desloca-se da direita para a esquerda até $Q_c$ igualar $K_c$.

A Figura 14.8 mostra de forma qualitativa a variação nas concentrações das espécies reagentes.

**Figura 14.8** Variações na concentração de $H_2$, $N_2$ e $NH_3$ depois da adição de $NH_3$ à mistura em equilíbrio. Quando o novo equilíbrio é estabelecido, todas as concentrações se alteram, mas $K_c$ permanece igual porque a temperatura mantém-se constante.

**Problema semelhante: 14.46.**

***Exercício*** A constante de equilíbrio ($K_P$) para a reação

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

é $1{,}5 \times 10^5$ a 430°C. Em um dado experimento, as pressões iniciais de NO, $O_2$ e $NO_2$ são $2{,}1 \times 10^{-3}$ atm, $1{,}1 \times 10^{-2}$ atm e 0,14 atm, respectivamente. Calcule $Q_P$ e preveja o sentido em que a reação evoluirá até atingir o equilíbrio.

## Variações no volume e na pressão

Em geral, as variações na pressão não afetam as concentrações das espécies reacionais que se encontram nas fases condensadas (por exemplo, em uma solução aquosa) porque os líquidos e os sólidos são praticamente incompressíveis. Por outro lado, as concentrações dos gases são muito afetadas por variações de pressão. Vamos observar novamente a Equação (5.8):

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \left(\frac{n}{V}\right)RT \end{aligned}$$

Como se vê, $P$ e $V$ são inversamente proporcionais. Quanto maior for a pressão, menor é o volume e vice-versa. Repare também que o termo $(n/V)$ é a concentração do gás em mol/L e que varia diretamente com a pressão.

Consideremos que o sistema

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

se encontra em equilíbrio em um cilindro onde se adaptou um êmbolo móvel. O que acontece se aumentarmos a pressão dos gases ao empurrar o êmbolo para baixo a uma temperatura constante? Como o volume diminui, a concentração $(n/V)$ de $NO_2$ e de $N_2O_4$ aumenta. Como a concentração de $NO_2$ está elevada ao quadrado na expressão da constante de equilíbrio, o acréscimo de pressão implica que o numerador aumente mais do que o denominador. O sistema deixa de estar em equilíbrio e, por isso, escrevemos

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0}$$

Assim, $Q_c > K_c$ e a reação global desloca-se para a esquerda até $Q_c = K_c$ (Figura 14.9). Inversamente, uma diminuição na pressão (aumento no volume) resultaria em $Q_c < K_c$ e a reação global se deslocaria para a direita até $Q_c = K_c$. (Esta conclusão também é prevista pelo princípio de Le Châtelier.)

Em geral, um aumento de pressão (diminuição no volume) favorece a reação em que ocorre uma diminuição do número total de mols de gases (a reação inversa, neste caso), e uma diminuição na pressão (aumento no volume) favorece a reação em que ocorre um aumento do número total de mols de gases (neste caso, a reação direta). Para reações em que não há variação do número de mols de gases, a variação de pressão (ou de volume) não tem efeito na posição de equilíbrio.

É possível variar a pressão de um sistema sem variar o seu volume. Suponhamos que o sistema $NO_2$-$N_2O_4$ se encontra em um recipiente de aço inoxidável cujo volume é constante. Podemos aumentar a pressão total no recipiente ao adicionar ao sistema em equilíbrio um gás inerte (hélio, por exemplo). A adição de hélio à mistura em equilíbrio, mantendo o volume constante, aumenta a pressão total do gás e diminui as frações molares de $NO_2$ e $N_2O_4$, mas a pressão parcial de cada gás, dada pelo produto da sua fração molar pela pressão total (ver Seção 5.6), não varia. Assim, neste caso, a presença de um gás inerte não afeta o equilíbrio.

O Exemplo 14.12 ilustra o efeito da variação na pressão sobre a posição de equilíbrio.

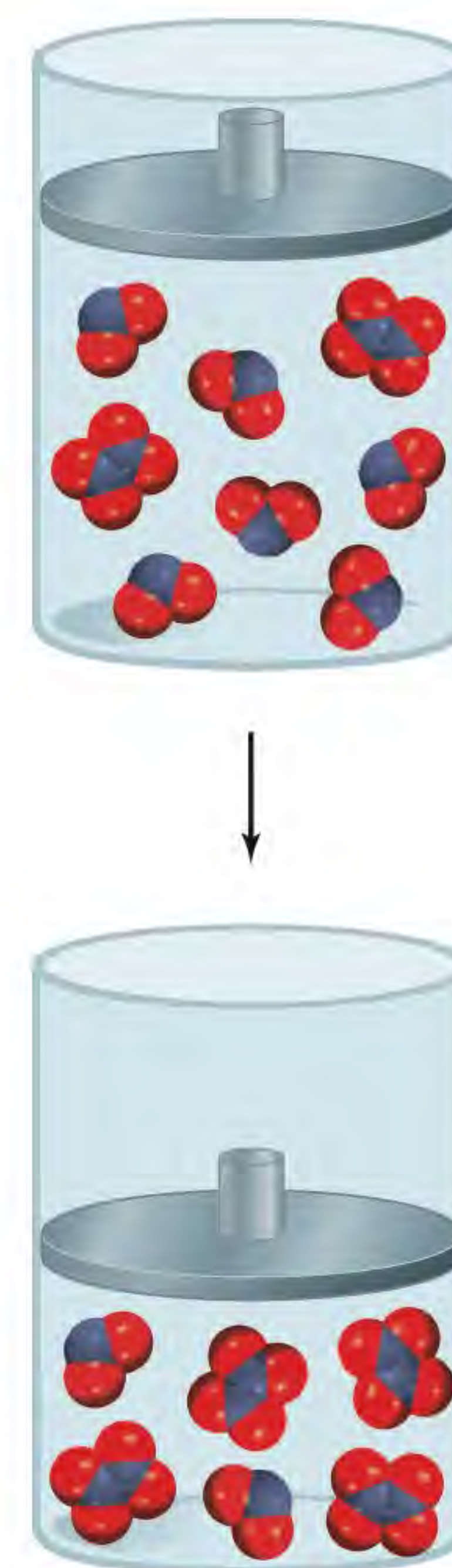



**Figura 14.9** O efeito de um aumento na pressão sobre o equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

## Exemplo 14.12

Considere os seguintes sistemas em equilíbrio:

(a) $2PbS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2PbO(s) + 2SO_2(g)$
(b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
(c) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

Preveja o sentido da reação global em cada um dos casos como consequência de um aumento de pressão (diminuição de volume) no sistema à temperatura constante.

***Estratégia*** Uma variação na pressão pode afetar o volume de um gás, mas não o de um sólido porque os sólidos (e os líquidos) são muito menos compressíveis. A perturbação aplicada é o aumento de pressão. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o sistema se ajustará de modo a compensar esta perturbação. Ou seja, o sistema se ajustará para diminuir a pressão. Isso pode ser feito pelo deslocamento do equilíbrio para o lado da equação onde existem poucos mols de gás. Recorde-se

(*Continua*)

(*Continuação*)

de que a pressão é diretamente proporcional ao número de mols do gás: $PV = nRT$, assim, $P \propto n$.

***Resolução*** (a) Considere somente as moléculas no estado gasoso. Na equação balanceada, há 3 mols de reagentes no estado gasoso e 2 mols de produtos no estado gasoso. Portanto, a reação global se deslocará no sentido da formação dos produtos (para a direita) quando a pressão for aumentada.

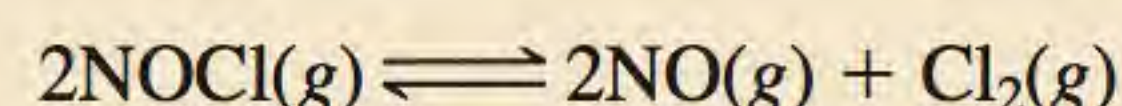
(b) O número de mols de produtos é 2 e o de reagentes é 1, portanto, a reação global se deslocará para a esquerda, no sentido da formação dos reagentes.

(c) O número de mols de produtos é igual ao número de mols de reagentes, por isso, uma variação de pressão não tem efeito no equilíbrio.

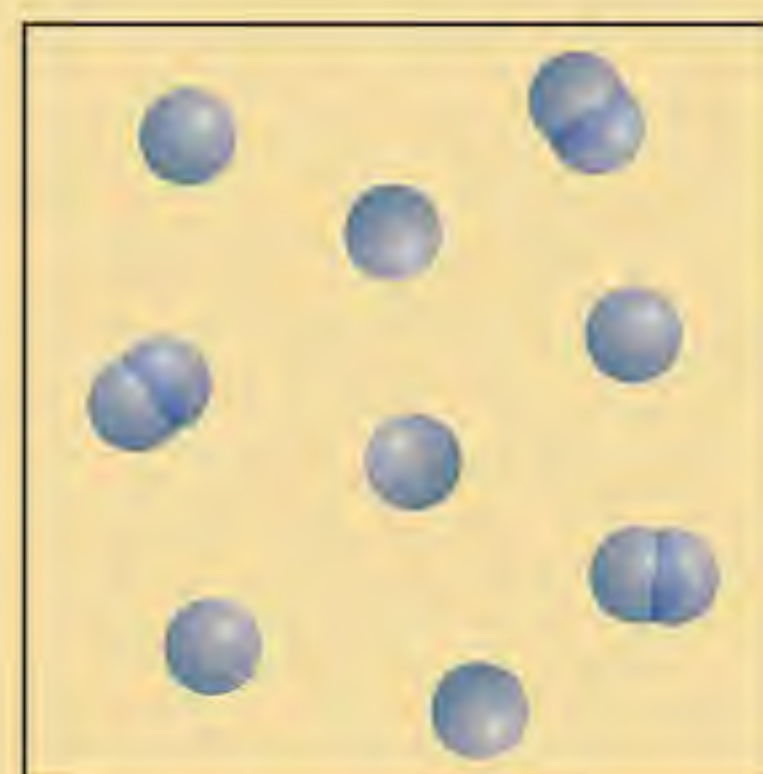
***Verificação*** A previsão em cada um dos casos está de acordo com o princípio de Le Châtelier.

Problema semelhante: 14.56.

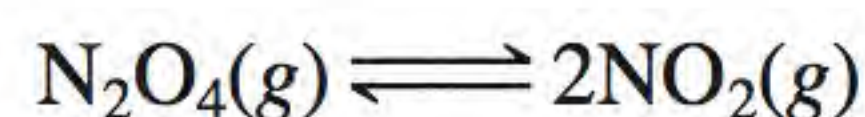
***Exercício*** Considere a reação que envolve o equilíbrio entre o cloreto de nitrosila, o óxido nítrico e o cloro molecular

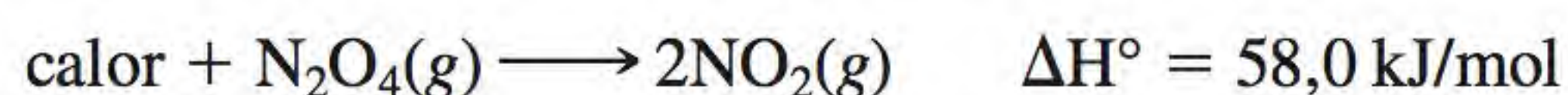
$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Preveja o sentido da reação global em consequência de uma diminuição de pressão (aumento de volume) no sistema à temperatura constante.

### Revisão de conceitos

O diagrama seguinte mostra a reação gasosa $2A \rightleftharpoons A_2$ em equilíbrio. Se a pressão for diminuída pelo aumento do volume à temperatura constante, como se alterarão as concentrações de A e de $A_2$ quando for estabelecido um novo equilíbrio?

## Variações na temperatura

Uma variação na concentração, na pressão ou no volume pode alterar a posição de equilíbrio mas não o valor da constante de equilíbrio. Somente uma variação na temperatura altera a constante de equilíbrio. Para vermos como, vamos considerar a reação

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A reação direta é um processo endotérmico (absorve calor, $\Delta H° > 0$)

$$\text{calor} + N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58{,}0 \text{ kJ/mol}$$

e, portanto, a reação inversa é um processo exotérmico (libera calor, $\Delta H° < 0$):

$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g) + \text{calor} \qquad \Delta H° = -58{,}0 \text{ kJ/mol}$$

No equilíbrio a uma dada temperatura, o efeito térmico resultante é zero porque globalmente não há reação. Se considerarmos o calor como um reagente,

(a) (b)

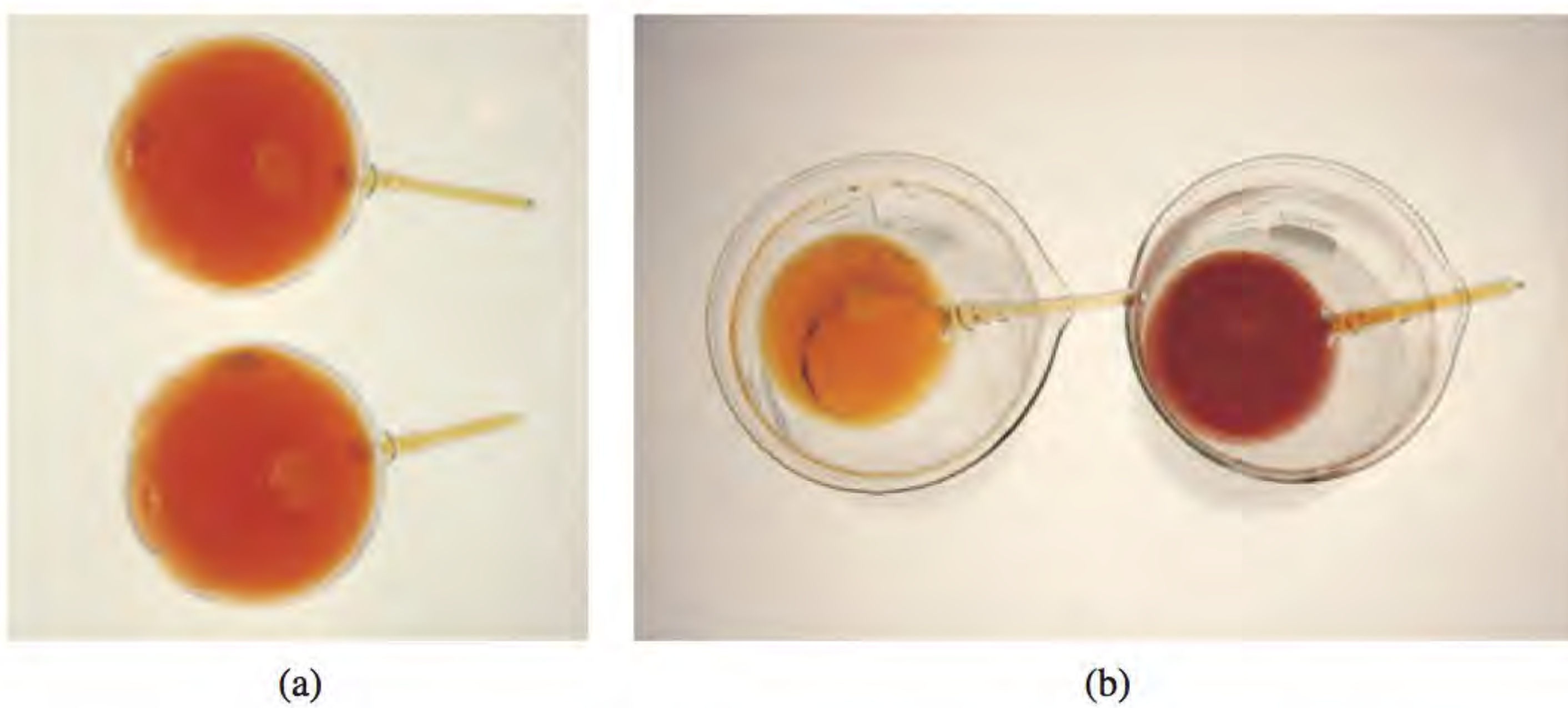



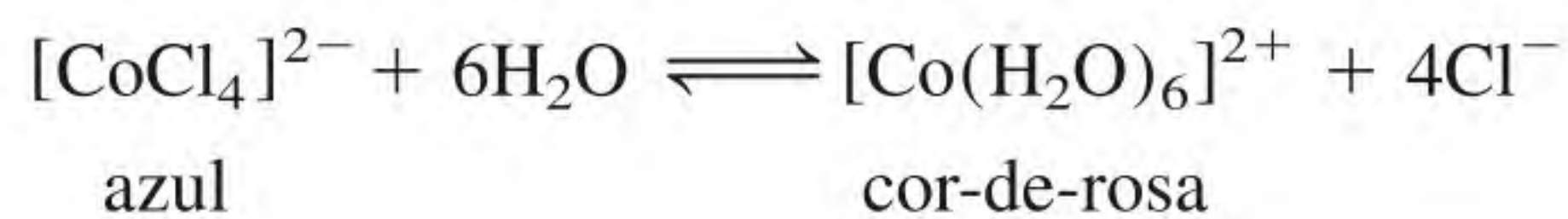
**Figura 14.10** (a) Dois balões contendo uma mistura de $NO_2$ e $N_2O_4$ gasosos em equilíbrio. (b) Quando um dos balões é mergulhado em água gelada (esquerda), a sua cor torna-se mais clara, indicando a formação de $N_2O_4$ gasoso incolor. Quando o outro balão é mergulhado em água quente, a sua cor escurece, indicando um aumento no $NO_2$.

então um aumento na temperatura "adiciona" calor ao sistema e uma diminuição "remove" calor do sistema. Tal como uma variação em qualquer outro parâmetro (concentração, pressão ou volume), o equilíbrio desloca-se de modo a reduzir o efeito da variação. Consequentemente, um aumento da temperatura favorece o sentido da reação endotérmica (da esquerda para a direita na equação de equilíbrio) que diminui $[N_2O_4]$ e aumenta $[NO_2]$. Uma diminuição da temperatura favorece o sentido da reação exotérmica (da direita para a esquerda na equação de equilíbrio), que diminui $[NO_2]$ e aumenta $[N_2O_4]$. Consequentemente, a constante de equilíbrio, dada por

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

aumenta quando o sistema é aquecido e diminui quando o sistema é resfriado (Figura 14.10).

Consideremos outro exemplo, o equilíbrio entre os seguintes íons:

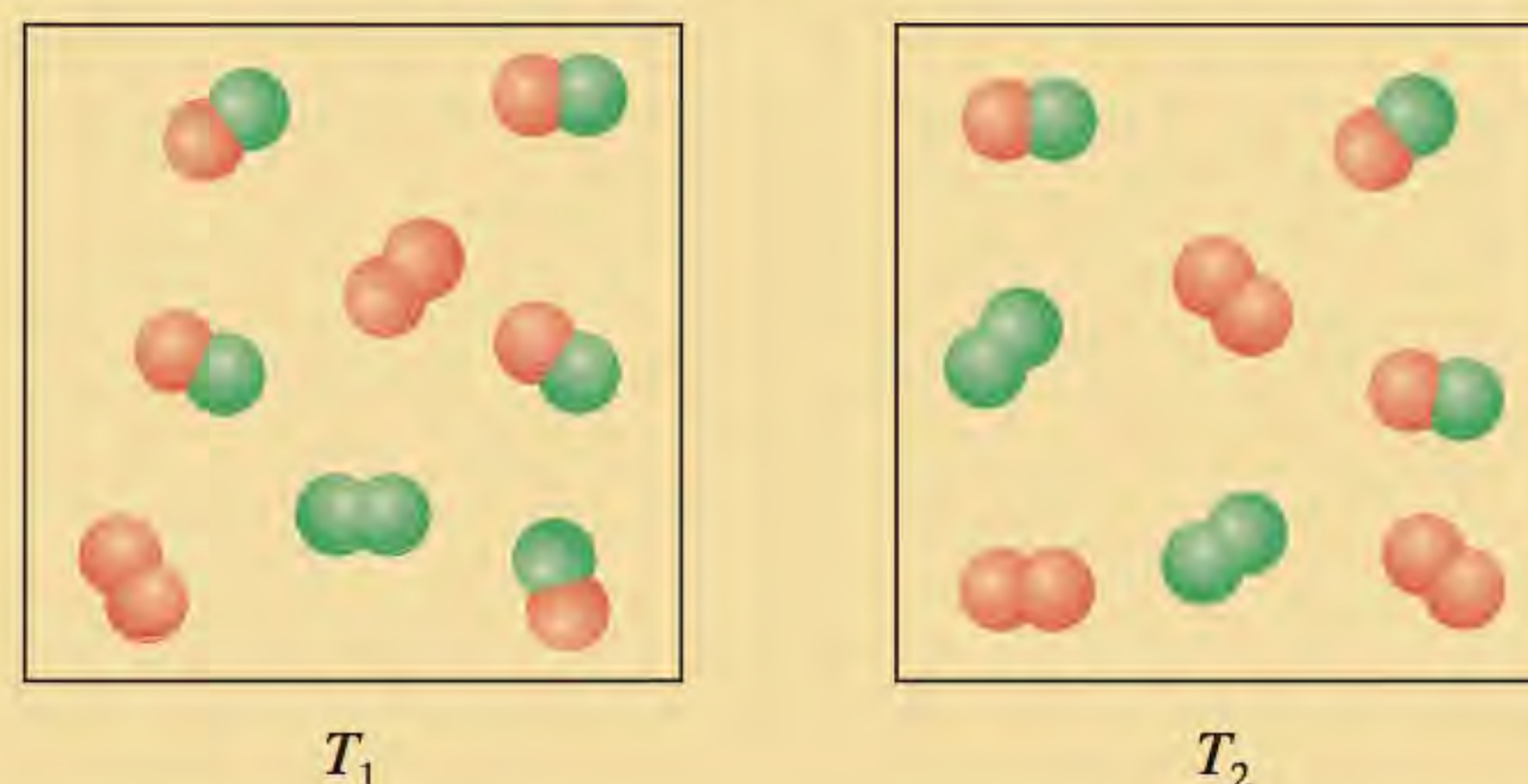
$$\underset{\text{azul}}{[CoCl_4]^{2-}} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{cor-de-rosa}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4Cl^-$$

A formação de $[CoCl_4]^{2-}$ é endotérmica. O aquecimento provoca o deslocamento do equilíbrio para a esquerda e a solução torna-se azul. O resfriamento favorece a reação exotérmica, a formação de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, e a solução torna-se cor-de-rosa (Figura 14.11).

Em resumo, a partir destes resultados, pode-se dizer que *um aumento de temperatura favorece reações endotérmicas e uma diminuição de temperatura favorece reações exotérmicas*.

**Figura 14.11** O aquecimento favorece a formação do íon azul $[CoCl_4]^{2-}$ (à esquerda). O resfriamento favorece a formação do íon $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (à direita).

### *Revisão de conceitos*

Os diagramas seguintes representam a reação $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons 2XY$ em equilíbrio a duas temperaturas ($T_2 > T_1$). A reação é endotérmica ou exotérmica?

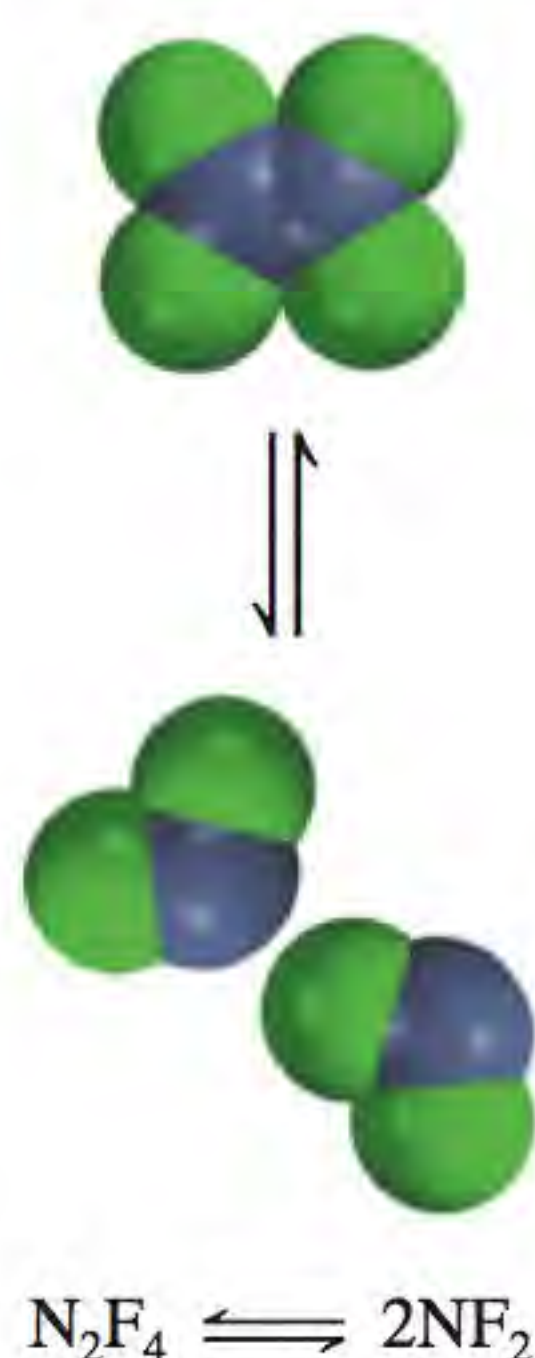
$T_1$ $T_2$

## Efeito de um catalisador

Sabemos que um catalisador aumenta a velocidade de uma reação ao diminuir a sua energia de ativação (Seção 13.6). Contudo, como mostra a Figura 13.23, um catalisador baixa a energia de ativação da reação direta na mesma extensão com que baixa a energia de ativação da reação inversa. Portanto, concluímos que a presença de um catalisador não altera a constante de equilíbrio, nem desvia a posição de um sistema em equilíbrio. Se adicionarmos um catalisador a uma mistura reacional que não esteja no equilíbrio, as velocidades direta e inversa aumentarão de tal forma que se atinge mais rapidamente a mistura de equilíbrio. Poderíamos obter a mesma mistura de equilíbrio sem o catalisador, mas teríamos que esperar muito mais tempo até isso acontecer.

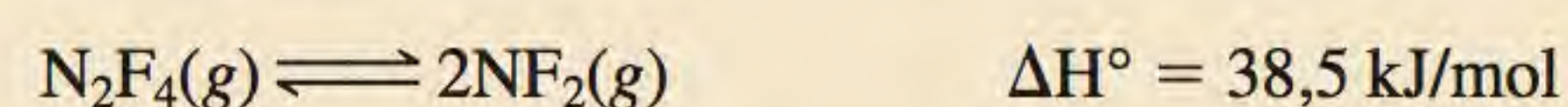
## Resumo de fatores que podem afetar a posição do equilíbrio

Consideramos quatro fatores que afetam um sistema reacional em equilíbrio. É importante lembrar que, dos quatro, *só uma variação na temperatura altera o valor da constante de equilíbrio*. Variações na concentração, na pressão e no volume podem alterar as concentrações de equilíbrio da mistura reacional, mas não variam a constante de equilíbrio (desde que a temperatura não mude). Um catalisador acelerará o processo, mas não tem qualquer efeito na constante de equilíbrio, nem nas concentrações de equilíbrio das espécies reacionais. Nos textos *Química em Ação* nas páginas 653 e 654 são abordados os efeitos da variação das condições sobre os processos de equilíbrio.

Os efeitos resultantes de uma variação na temperatura, na concentração e na pressão, bem como a adição de um gás inerte a um sistema em equilíbrio, são tratados no Exemplo 14.13.

$N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$

## Exemplo 14.13

Considere o seguinte processo de equilíbrio entre o tetrafluoreto de dinitrogênio ($N_2F_4$) e o difluoreto de nitrogênio ($NF_2$):

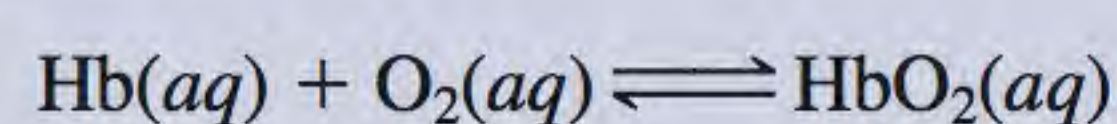
$$N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g) \qquad \Delta H° = 38{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Preveja as alterações no equilíbrio se (a) a mistura reacional for aquecida a volume constante; (b) parte do gás $N_2F_4$ for removida da mistura reacional a volume e temperatura constantes; (c) a pressão da mistura reacional diminuir à temperatura constante e (d) um catalisador for adicionado à mistura reacional.

QUÍMICA EM AÇÃO

## A vida a altitudes elevadas e a produção de hemoglobina

Para garantir o bem-estar fisiológico do corpo humano, devem ser mantidos inúmeros equilíbrios químicos. Se as condições ambientais se alterarem, o corpo tem de se adaptar para continuar em funcionamento. As consequências de uma mudança rápida de altitude são drásticas. Voar de São Francisco, que está ao nível do mar, para a Cidade do México, onde a altitude é de 2,3 km, ou escalar uma montanha de 3 km em dois dias, pode causar dores de cabeça, náuseas, fadiga extrema e outros incômodos. Estes são sintomas de hipoxia, uma deficiência na quantidade de oxigênio que chega aos tecidos do corpo. Em determinados casos, a vítima pode até mesmo entrar em coma e morrer se não for assistida rapidamente. No entanto, uma pessoa que viva a uma altitude elevada durante semanas ou meses se recupera gradualmente do enjoo da altitude e habitua-se ao baixo teor de oxigênio na atmosfera, podendo viver normalmente.

A combinação do oxigênio com a molécula de hemoglobina (Hb), que transporta o oxigênio pelo sangue, é uma reação complexa mas, neste contexto, pode ser representada por uma equação simplificada:

$$Hb(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$$

onde $HbO_2$ é a oxi-hemoglobina, o complexo de hemoglobina e oxigênio que é realmente o responsável pelo transporte do oxigênio para os tecidos. A constante de equilíbrio é

$$K_c = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$$

A uma altitude de 3 km, a pressão parcial do oxigênio é apenas cerca de 0,14 atm, em comparação com 0,2 atm ao nível do mar. De acordo com o princípio de Le Châtelier, uma diminuição na concentração de oxigênio deslocará o equilíbrio descrito na equação anterior da direita para a esquerda. Esta variação elimina o fornecimento de oxi-hemoglobina, causando hipoxia. Com tempo suficiente, o corpo se defende desta situação ao produzir mais moléculas de hemoglobina. O equilíbrio desloca-se então gradualmente no sentido da produção de oxi-hemoglobina. São necessárias duas a três semanas para o aumento da produção de hemoglobina de modo a atender a demanda básica do organismo. A recuperação da plena capacidade pode levar diversos anos. Há estudos que mostram que pessoas residentes em locais de elevada altitude há muito tempo têm altos níveis de hemoglobina no sangue – algumas vezes, até 50% a mais do que os indivíduos que vivem ao nível do mar!

Os alpinistas precisam de semanas, ou mesmo meses, para se ambientar antes de escalar montanhas de elevada altitude, como o Monte Everest.

***Estratégia*** (a) O que indica o sinal de $\Delta H°$ sobre a variação de calor (endotérmica ou exotérmica) para a reação direta? (b) A remoção de parte do $N_2F_4$ aumentaria ou diminuiria o valor de $Q_c$ da reação? (c) Como o volume do sistema varia ao diminuir a pressão? (d) Qual é a função de um catalisador? Como ele afeta um sistema reacional que não se encontra em equilíbrio? E em equilíbrio?

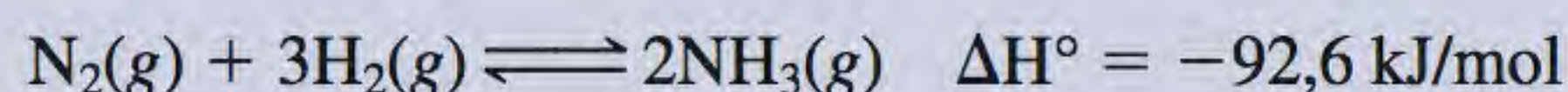
(*Continua*)

QUÍMICA EM AÇÃO

## O processo de Haber

O conhecimento dos fatores que afetam o equilíbrio químico é de grande importância para aplicações industriais, como a síntese da amônia. O processo de Haber para a síntese da amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio moleculares usa um catalisador heterogêneo para aumentar a velocidade da reação (ver p. 603). Vamos analisar a reação de equilíbrio para a síntese da amônia a fim de determinar se existem fatores que possam ser manipulados de modo a aumentar o rendimento da sua produção.

Suponha que você, como um eminente químico do início do século XX, tenha de elaborar um processo eficiente para sintetizar amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio. O seu primeiro objetivo é obter um rendimento elevado do produto e simultaneamente manter os custos de produção baixos. O primeiro passo é olhar atentamente para a equação balanceada da produção de amônia:

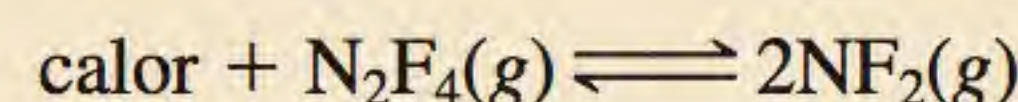
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad \Delta H° = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Duas ideias surgem de imediato: *primeiro*, como 1 mol de $N_2$ reage com 3 mols de $H_2$ para produzir 2 mols de $NH_3$, é possível obter um maior rendimento de $NH_3$ no equilíbrio se a reação se der a pressões elevadas. Realmente é assim que acontece, conforme mostra o gráfico da porcentagem molar de $NH_3$ em função da pressão total do sistema reacional. *Segundo*, a constante de equilíbrio da reação diminui com o aumento de temperatura pois a reação direta é exotérmica. Assim, a reação deveria ocorrer à temperatura mais baixa possível a fim de obter um rendimento máximo de $NH_3$. O gráfico na página 655 mostra que o rendimento em amônia aumenta quando a temperatura diminui. Trabalhar a baixas temperaturas (digamos, 220 K ou −53°C) também é desejável por outras razões. O ponto de ebulição de $NH_3$ é −33,5°C e, por isso, à medida que se formasse, $NH_3$ condensaria rapidamente, dando origem a um líquido que poderia ser facilmente removido da mistura reacional. (Tanto o $H_2$ quanto o $N_2$ ainda são gases a esta temperatura.) Consequentemente,



Porcentagem molar de $NH_3$ em função das pressões totais dos gases a 425°C.

(*Continuação*)

***Resolução*** (a) A perturbação aplicada ao sistema é o calor adicionado. Repare que a reação $N_2F_4 \longrightarrow 2NF_2$ é um processo endotérmico ($\Delta H° > 0$), que absorve o calor do meio exterior. Consequentemente, podemos pensar no calor como um reagente

$$\text{calor} + N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g)$$

O sistema se ajustará para remover parte do calor adicionado por meio da reação de decomposição (da esquerda para a direita). A constante de equilíbrio

$$K_c = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

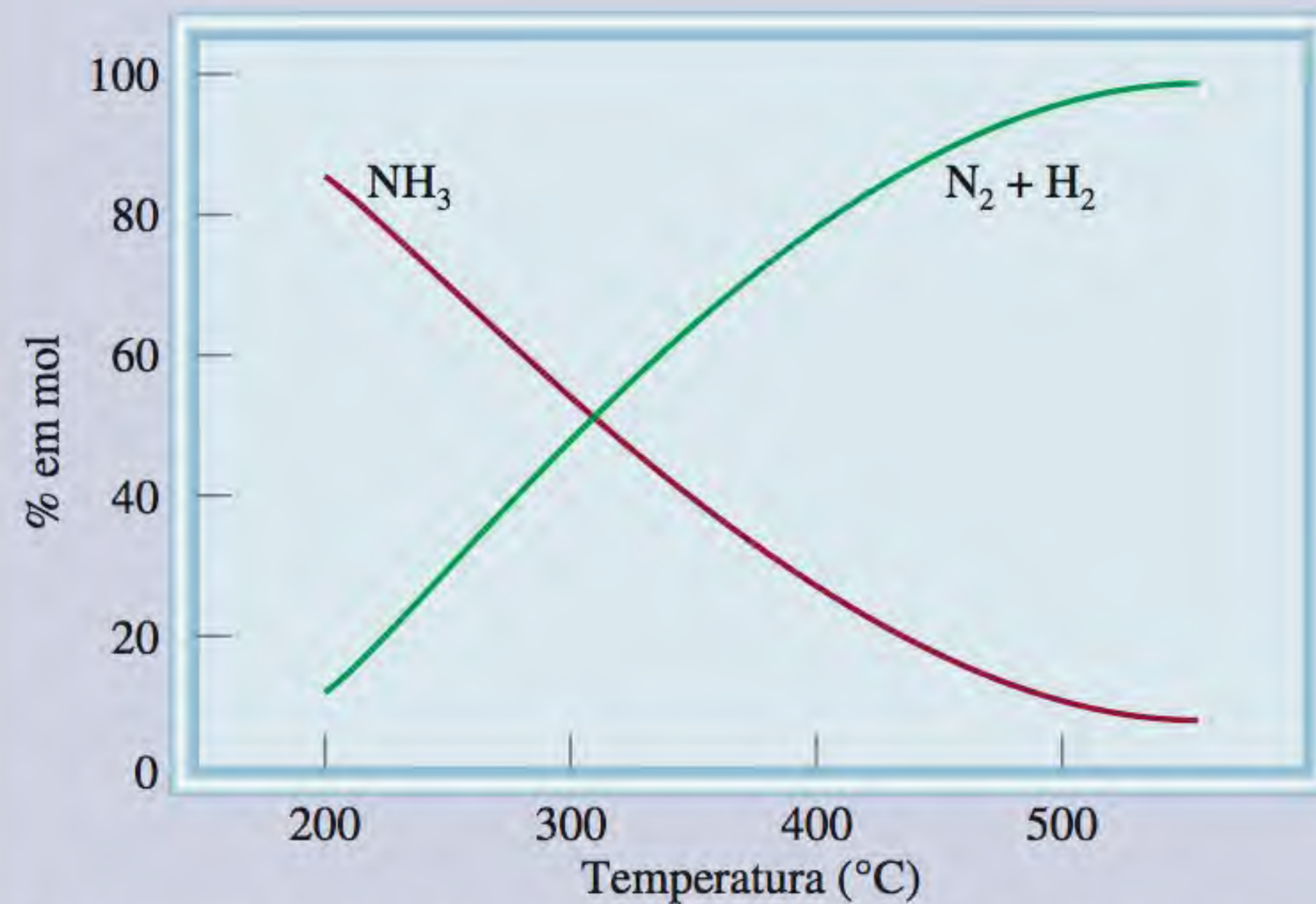
consequentemente aumentará com o aumento da temperatura porque a concentração de $NF_2$ aumentou e a de $N_2F_4$ diminuiu. Não esquecendo que a constante

A composição (porcentagem molar) de $H_2 + N_2$ e de $NH_3$ no equilíbrio (para uma dada mistura inicial) em função da temperatura.

Diagrama esquemático do processo de Harber para a síntese da amônia. O calor liberado pela reação é usado para aquecer os gases que entram.

a reação resultante se deslocaria da esquerda para a direita, conforme desejado.

Genericamente, estas são as suas conclusões. Comparemos agora estas recomendações com as condições reais utilizadas nas instalações industriais. Em geral, as pressões operacionais situam-se entre 500 e 1000 atm, por isso você está certo ao defender a realização do processo a pressões elevadas. Por outro lado, no processo industrial, o $NH_3$ nunca atinge a sua concentração de equilíbrio pois é removido constantemente da mistura reacional em um processo de operação contínua. Tal como você havia previsto, este projeto também faz sentido. A única discrepância é que a operação ocorre em geral a 500°C. Esta operação realizada a uma temperatura elevada é dispendiosa e o rendimento de $NH_3$ é baixo. A justificativa para esta escolha é que a *velocidade* de produção de $NH_3$ aumenta com o aumento de temperatura. Comercialmente, é desejável uma produção mais rápida de $NH_3$, mesmo que isso signifique um rendimento menor e um custo de produção mais elevado. Por esta razão, a combinação de condições de pressão e de temperatura elevadas com um catalisador apropriado é a maneira mais eficiente de produzir amônia em larga escala.

de equilíbrio é uma constante apenas para uma temperatura determinada. Se a temperatura mudar, então a constante de equilíbrio também mudará.

(b) Neste caso, a perturbação é a remoção do gás $N_2F_4$. O sistema se ajustará de modo a repor parte do $N_2F_4$ removido. Logo, no sistema, a reação favorável será da direita para a esquerda até que o equilíbrio seja restabelecido. Em consequência, parte de $NF_2$, por combinação, origina $N_2F_4$.

***Comentário*** Como neste caso a temperatura é mantida constante, a constante de equilíbrio permanece inalterada. Pode parecer que $K_c$ deveria mudar porque $NF_2$ por combinação origina $N_2F_4$. Recorde, no entanto, que parte de $N_2F_4$ foi inicialmente removida. O sistema ajusta-se apenas para repor essa parte de $N_2F_4$ que foi removida, de modo que a quantidade global de $N_2F_4$ diminuiu. De fato, quando o equilíbrio é restabelecido, as quantidades de $NF_2$ e de $N_2F_4$ diminuem. Observando a expressão da constante de equilíbrio, vemos que dividindo um numerador menor por um denominador menor dá o mesmo valor de $K_c$.

(*Continua*)

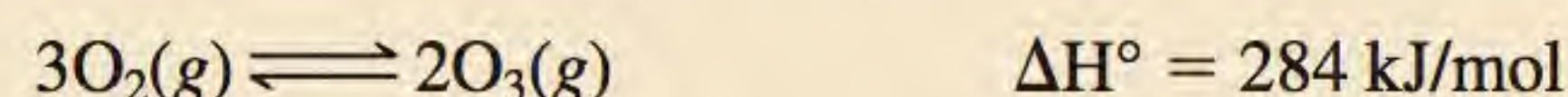
(*Continuação*)

(c) A perturbação aplicada é a diminuição da pressão (que é acompanhada pelo aumento do volume do gás). O sistema se ajustará de modo a eliminar a perturbação ao aumentar a pressão. Recorde-se de que a pressão é diretamente proporcional ao número de mols do gás. Na equação balanceada, vemos que a formação de $NF_2$ a partir de $N_2F_4$ aumenta o número total de mols dos gases e, portanto, a pressão. Consequentemente, no sistema será favorecida a reação da esquerda para a direita para o restabelecimento do equilíbrio. A constante de equilíbrio permanecerá inalterada porque a temperatura se mantém constante.

(d) A função de um catalisador é aumentar a velocidade de uma reação. Se for adicionado um catalisador a um sistema reacional que não está em equilíbrio, o sistema atingirá o equilíbrio mais rapidamente do que se não for perturbado. Se um sistema já está em equilíbrio, como neste caso, um catalisador não afetará as concentrações de $NF_2$ e de $N_2F_4$ ou a constante de equilíbrio.

Problemas semelhantes: 14.57, 14.58.

***Exercício*** Considere o equilíbrio entre o oxigênio e o ozônio moleculares

$$3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g) \qquad \Delta H° = 284 \text{ kJ/mol}$$

Qual seria o efeito resultante de (a) aumentar a pressão do sistema ao diminuir o volume, (b) adicionar $O_2$ ao sistema a volume constante, (c) diminuir a temperatura e (d) adicionar um catalisador?

## Equações-chave

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (14.2)$$ Lei da ação das massas. Expressão geral da constante de equilíbrio.

$$K_P = K_c(0{,}0821T)^{\Delta n} \qquad (14.5)$$ Relação entre $K_P$ e $K_c$.

$$K_c = K'_cK''_c \qquad (14.9)$$ A constante de equilíbrio para a reação total é dada pelo produto das constantes de equilíbrio para as reações individuais.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Os equilíbrios dinâmicos entre fases são chamados de equilíbrios físicos. O equilíbrio químico é um processo reversível em que as velocidades das reações direta e inversa são iguais e as concentrações dos reagentes e produtos não variam com o tempo.
2. Em uma reação química do tipo

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

as concentrações dos produtos e reagentes no equilíbrio (em mols por litro) estão relacionadas pela expressão da constante de equilíbrio [Equação (14.2)].
3. A constante de equilíbrio dos gases, $K_P$, exprime a relação entre as pressões parciais de equilíbrio (em atm) dos reagentes e produtos.
4. Um equilíbrio químico em que todos os reagentes e produtos estão na mesma fase é um equilíbrio homogêneo. Se os reagentes e produtos não estiverem na mesma fase, diz-se que o equilíbrio é heterogêneo. As concentrações de sólidos puros, líquidos puros e solventes são constantes e não figuram na expressão da constante de equilíbrio de uma reação.
5. Se uma reação puder ser expressa como a soma de duas ou mais reações, a constante de equilíbrio da reação global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reações individuais.
6. O valor de $K$ depende da forma como a equação química é balanceada, e a constante de equilíbrio da reação inversa de uma dada reação é o inverso da constante de equilíbrio dessa reação.
7. A constante de equilíbrio é a razão entre as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.
8. O quociente de reação $Q$ tem a mesma forma que a expressão da constante de equilíbrio, mas aplica-se a uma reação que pode não estar no equilíbrio. Se $Q > K$, a reação evoluirá da direita para a esquerda até atingir o equilíbrio. Se $Q < K$, a reação evoluirá da esquerda para a direita até atingir o equilíbrio.

9. O princípio de Le Châtelier diz que se uma perturbação externa for aplicada a um sistema em equilíbrio químico, o sistema se ajustará para compensar parcialmente essa perturbação.
10. Somente uma variação na temperatura altera o valor da constante de equilíbrio de uma dada reação. Variações na concentração, na pressão ou no volume podem alterar as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio. A adição de um catalisador aumenta a velocidade com que se atinge o equilíbrio, mas não afeta as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Conceito de equilíbrio e de constante de equilíbrio

***Questões de revisão***

**14.1** Defina equilíbrio. Dê dois exemplos de um equilíbrio dinâmico.

**14.2** Explique a diferença entre equilíbrio físico e equilíbrio químico. Dê dois exemplos de cada um deles.

**14.3** O que é a lei da ação das massas?

**14.4** Descreva brevemente a importância do equilíbrio no estudo de reações químicas.

### Expressões para a constante de equilíbrio

***Questões de revisão***

**14.5** Defina equilíbrio homogêneo e equilíbrio heterogêneo. Dê dois exemplos de cada um deles.

**14.6** O que representam os símbolos $K_c$ e $K_P$?

**14.7** Escreva as expressões das constantes de equilíbrio $K_P$ das seguintes reações de decomposição térmica:

(a) $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$
(b) $2CaSO_4(s) \rightleftharpoons 2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g)$

**14.8** Escreva as expressões das constantes de equilíbrio $K_c$, e $K_P$ quando aplicável, para os processos a seguir:

(a) $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$
(b) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$
(c) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$
(d) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
(e) $HCOOH(aq) \rightleftharpoons H+ (aq) + HCOO^- (aq)$
(f) $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(l) + O_2(g)$

**14.9** Escreva as expressões das constantes de equilíbrio $K_c$, e $K_P$ quando aplicável, para as reações a seguir.

(a) $2NO_2(g) + 7H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 4H_2O(l)$
(b) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$
(c) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$
(d) $C_6H_5COOH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COO^- (aq) + H^+ (aq)$

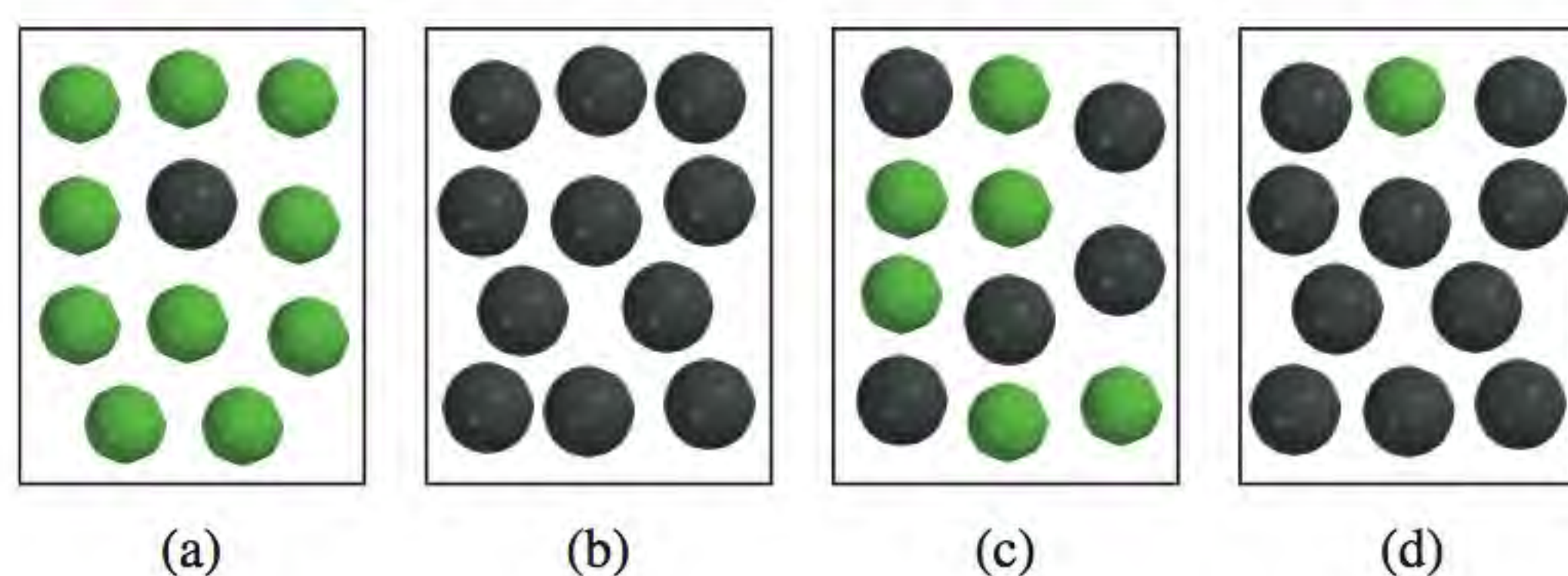
**14.10** Escreva a equação que relaciona $K_c$ com $K_P$ e defina todos os termos.

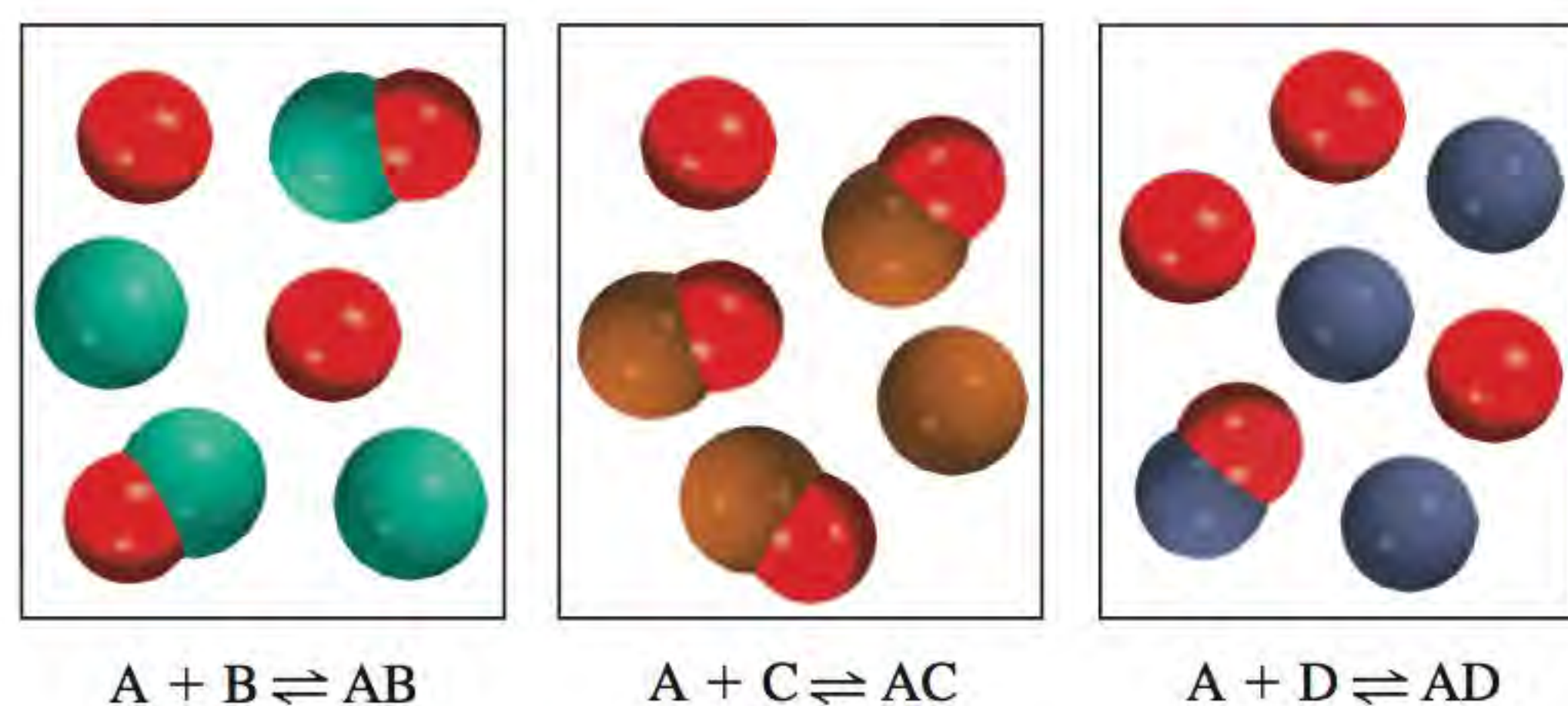
**14.11** Que regra é usada para escrever constantes de equilíbrio de reações globais envolvendo duas ou mais reações?

**14.12** Dê um exemplo de uma reação de equilíbrios múltiplos.

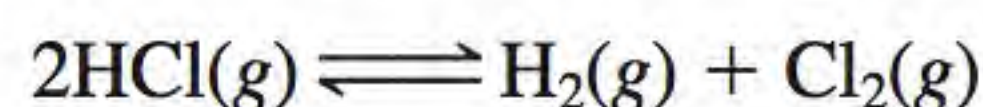
***Problemas***

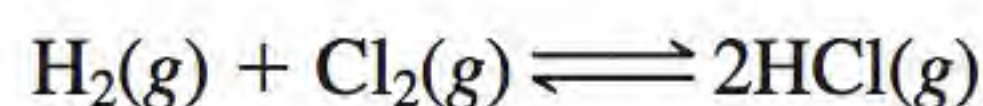
**14.13** A constante de equilíbrio para a reação $A \rightleftharpoons B$ é $K_c = 10$ a uma determinada temperatura. (1) Começando apenas com um reagente A, qual dos diagramas mostrado a seguir representa melhor um sistema em equilíbrio? (2) Qual dos diagramas representa melhor o sistema em equilíbrio se $K_c = 0{,}10$? Explique por que é possível calcular o $K_c$ em cada um destes casos sem saber o volume do recipiente. As esferas mais escuras representam as moléculas de A, e as esferas mais claras, as moléculas de B.

(a) (b) (c) (d)

**14.14** Os seguintes diagramas representam o estado de equilíbrio para três reações diferentes do tipo $A + X \rightleftharpoons AX$ (X = B, C ou D):

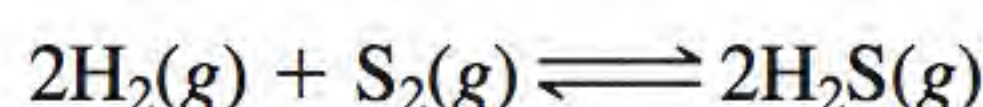
$A + B \rightleftharpoons AB$ $A + C \rightleftharpoons AC$ $A + D \rightleftharpoons AD$

(a) Qual reação tem a maior constante de equilíbrio?
(b) Qual reação tem a menor constante de equilíbrio?

**14.15** A constante de equilíbrio da reação ($K_c$)

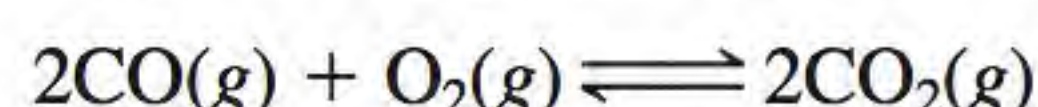
$$2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$$

é $4{,}17 \times 10^{-34}$ a 25°C. Qual é a constante de equilíbrio da reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

à mesma temperatura?

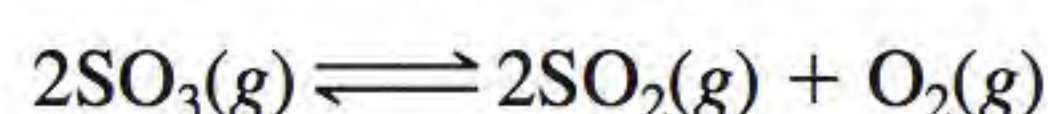
**14.16** Considere o seguinte sistema em equilíbrio a 700°C.

$$2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$$

A análise da mistura de equilíbrio mostra que, em um recipiente de 12,0 L de capacidade, há 2,50 mols de $H_2$, $1{,}35 \times 10^{-5}$ mol de $S_2$ e 8,70 mols de $H_2S$. Calcule a constante de equilíbrio $K_c$ para a reação.

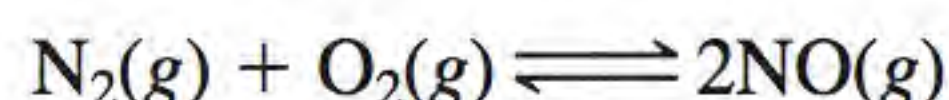
**14.17** Qual é o valor de $K_P$ para a seguinte reação a 1273°C

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

se $K_c$ for $2{,}24 \times 10^{22}$ à mesma temperatura?

**14.18** A constante de equilíbrio $K_P$ para a reação

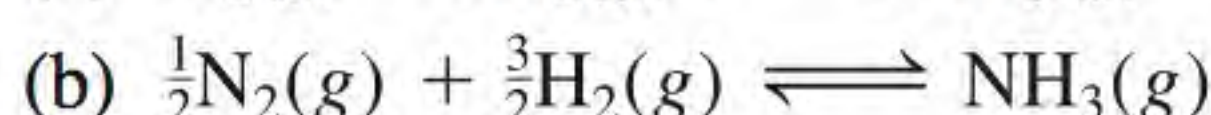
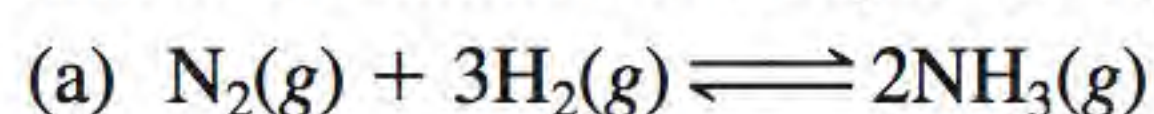
$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

é $1{,}8 \times 10^{-5}$ a 350°C. Qual é o valor de $K_c$ para esta reação?

**14.19** Considere a seguinte reação:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Se as pressões parciais de $N_2$, $O_2$ e NO no equilíbrio forem 0,15 atm, 0,33 atm e 0,050 atm, respectivamente, a 2200°C, qual é o valor de $K_P$?

**14.20** Um recipiente reacional contém $NH_3$, $N_2$ e $H_2$ em equilíbrio a uma dada temperatura. As concentrações de equilíbrio são $[NH_3] = 0{,}25\ M$, $[N_2] = 0{,}11\ M$ e $[H_2] = 1{,}91\ M$. Calcule a constante de equilíbrio $K_c$ para a síntese da amônia se a reação for representada por

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

(b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

**14.21** A constante de equilíbrio $K_c$ da reação

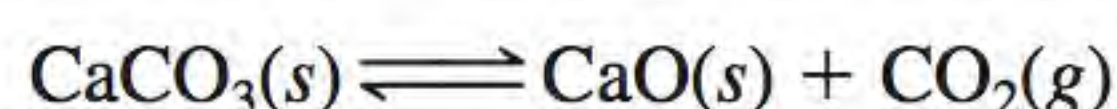
$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

é $3{,}8 \times 10^{-5}$ a 727°C. Calcule $K_c$ e $K_P$ para o equilíbrio

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

à mesma temperatura.

**14.22** A pressão da mistura reacional em equilíbrio

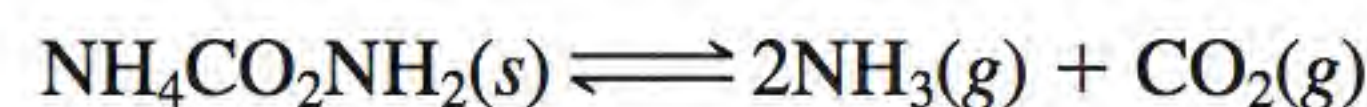
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

é 0,105 atm a 350°C. Calcule as constantes de equilíbrio $K_P$ e $K_c$ da reação.

**14.23** A constante de equilíbrio $K_P$ para a reação

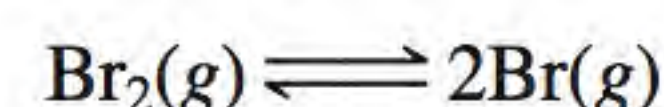
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

é 1,05 a 250°C. A reação começa com uma mistura de $PCl_5$, $PCl_3$ e $Cl_2$ às pressões de 0,117 atm, 0,223 atm e 0,111 atm, respectivamente, a 250°C. Quando a mistura atinge o equilíbrio a essa temperatura, que pressões terão diminuído e que pressões terão aumentado? Por quê?

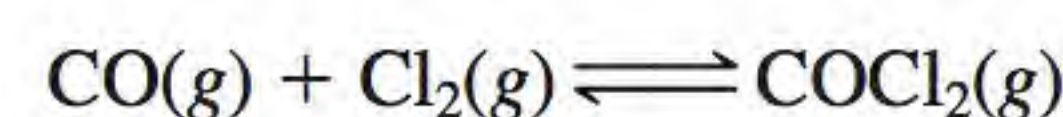
**14.24** A decomposição de $NH_4CO_2NH_2$, carbamato de amônio, pode ser expressa da seguinte forma:

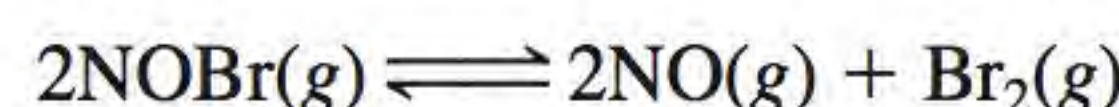
$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

Começando somente com o sólido, verifica-se que a 40°C a pressão total do gás ($NH_3$ e $CO_2$) é 0,363 atm. Calcule a constante de equilíbrio $K_P$.

**14.25** Considere a seguinte reação a 1600°C.

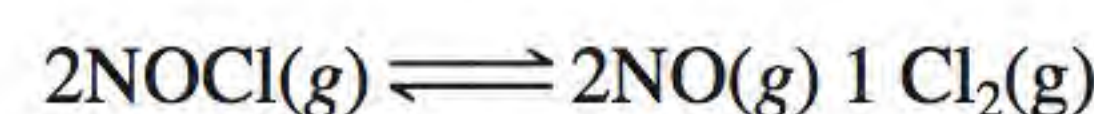
$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

Ao colocar 1,05 mol de $Br_2$ em um recipiente de 0,980 L, dissocia-se 1,20% de $Br_2$. Calcule a constante de equilíbrio $K_c$ da reação.

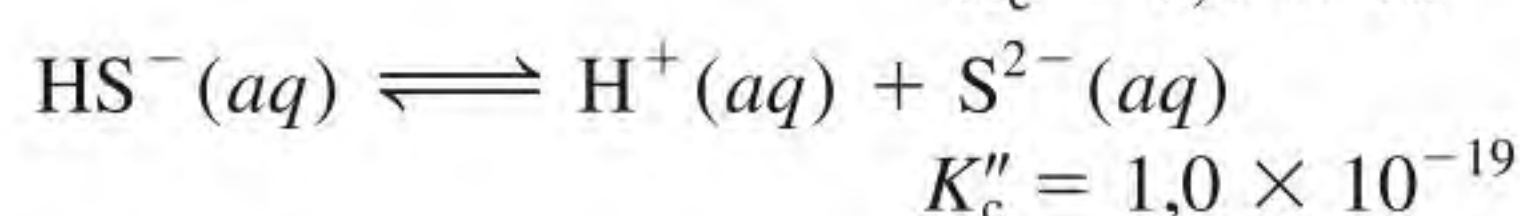
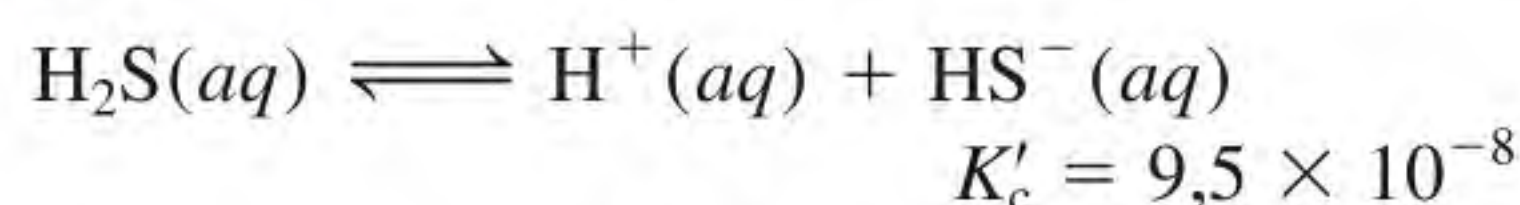
**14.26** Em um recipiente de 1,50 L, colocaram-se $3{,}00 \times 10^{-2}$ mols de gás fosgênio puro ($COCl_2$). Aqueceu-se a 800 K e verificou-se que, no equilíbrio, a pressão de CO era 0,497 atm. Calcule a constante de equilíbrio $K_P$ da reação

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

**14.27** Considere o equilíbrio

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

Se 34% do brometo de nitrosila, NOBr, estiverem dissociados a 25°C e a pressão total for 0,25 atm, calcule $K_P$ e $K_c$ da reação de dissociação a esta temperatura.

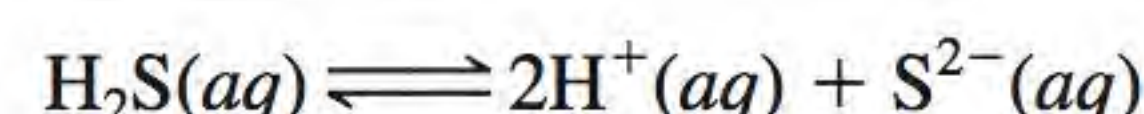
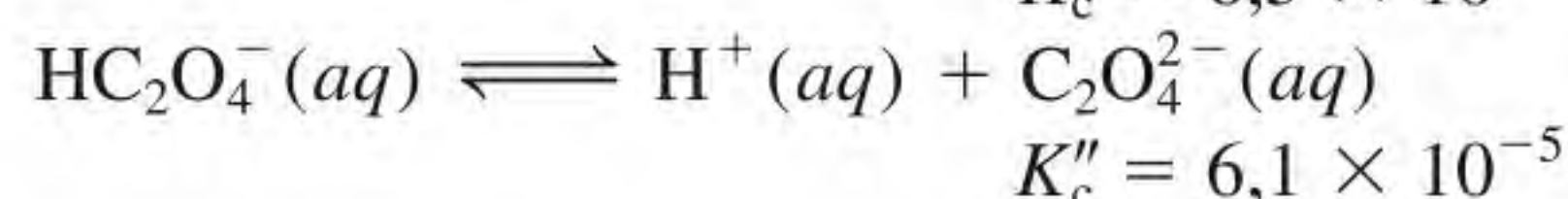
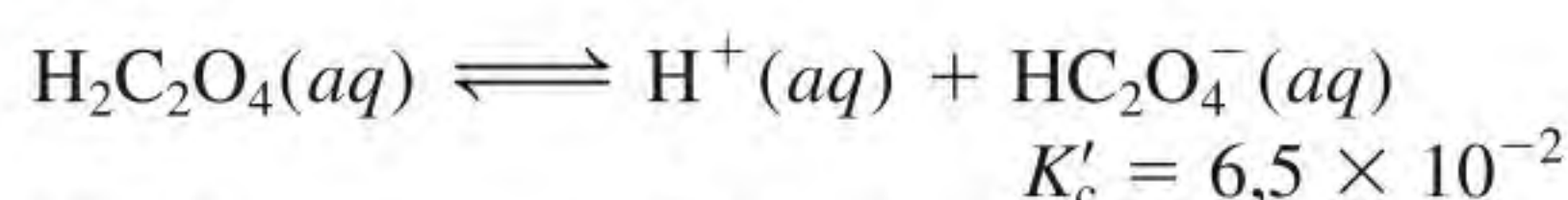
**14.28** Um reator com a capacidade de 1,50 L contém inicialmente 2,50 mols de NOCl a 400°C. Depois de estabelecido o equilíbrio, verificou-se que 28,0% de NOCl tinham se dissociado.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g)\ 1\ Cl_2(g)$$

Calcule a constante de equilíbrio $K_c$ para a reação.

**14.29** Determinaram-se as seguintes constantes de equilíbrio para o ácido sulfídrico a 25°C.

$$H_2S(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HS^-(aq) \quad K'_c = 9{,}5 \times 10^{-8}$$

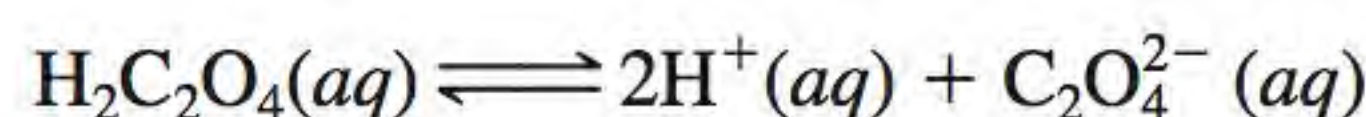
$$HS^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + S^{2-}(aq) \quad K''_c = 1{,}0 \times 10^{-19}$$

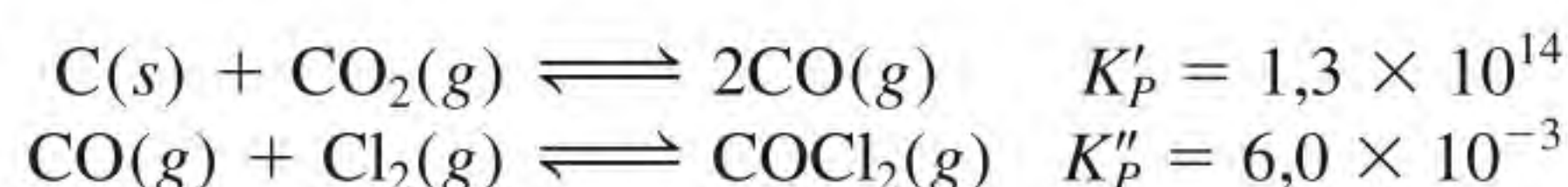
Calcule a constante de equilíbrio da reação a seguir à mesma temperatura.

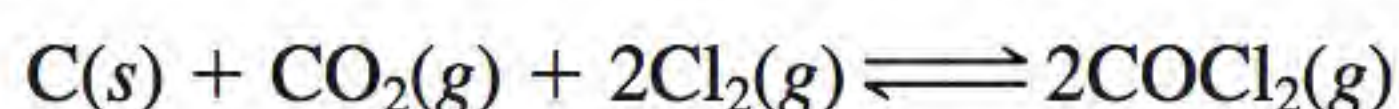
$$H_2S(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

**14.30** Determinaram-se as seguintes constantes de equilíbrio para o ácido oxálico a 25°C:

$$H_2C_2O_4(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HC_2O_4^-(aq) \quad K'_c = 6{,}5 \times 10^{-2}$$

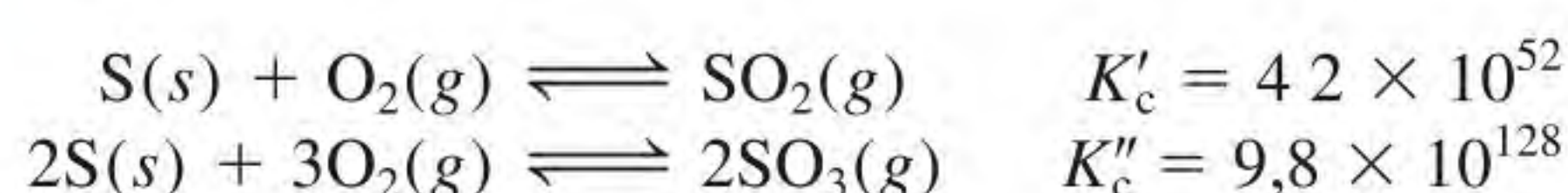
$$HC_2O_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \quad K''_c = 6{,}1 \times 10^{-5}$$

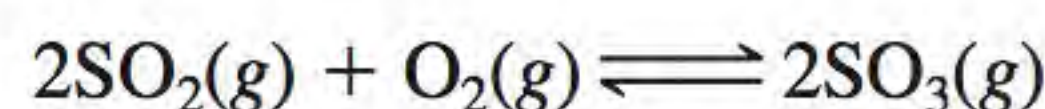
Calcule a constante de equilíbrio da reação a seguir à mesma temperatura:

$$H_2C_2O_4(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

**14.31** As constantes de equilíbrio seguintes foram determinadas a 1123 K.

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \quad K'_P = 1{,}3 \times 10^{14}$$
$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \quad K''_P = 6{,}0 \times 10^{-3}$$

Escreva a expressão da constante de equilíbrio $K_P$ e calcule a constante de equilíbrio a 1123 K da reação:

$$C(s) + CO_2(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2COCl_2(g)$$

**14.32** A uma dada temperatura, as seguintes reações possuem as constantes de equilíbrio apresentadas:

$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \quad K'_c = 4\,2 \times 10^{52}$$
$$2S(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad K''_c = 9{,}8 \times 10^{128}$$

Calcule a constante de equilíbrio $K_c$ da reação a seguir a essa temperatura:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

## Relação entre cinética química e equilíbrio químico

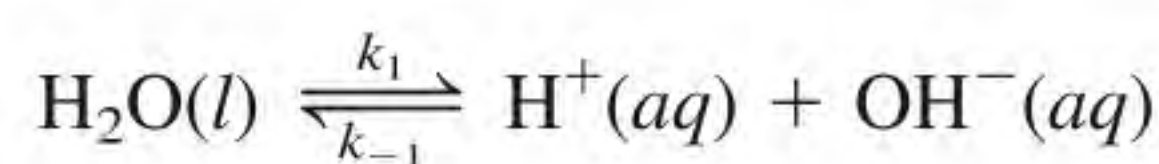
### *Questões de revisão*

**14.33** Explique, com base no conceito de constante de velocidade, por que a constante de equilíbrio depende da temperatura.

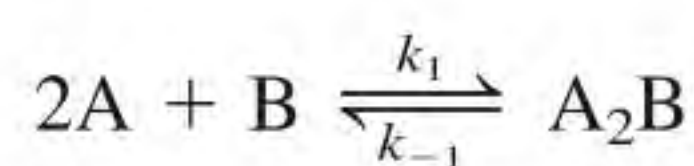
**14.34** Explique por que as reações com grandes constantes de equilíbrio, como a formação de ferrugem ($Fe_2O_3$), podem ter velocidades muito lentas.

### *Problemas*

**14.35** A água é um eletrólito fraco que sofre a seguinte ionização (chamada de autoionização):

$$H_2O(l) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+(aq) + OH^-(aq)$$

(a) Se $k_1 = 2{,}4 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ e $k_{-1} = 1{,}3 \times 10^{11}/M \cdot s$, calcule a constante de equilíbrio $K$ definida por $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$. (b) Calcule o produto $[H^+][OH^-]$ e $[H^+]$ e $[OH^-]$.

**14.36** Considere a reação seguinte, que ocorre em uma única etapa elementar:

$$2A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2B$$

Se a constante de equilíbrio $K_c$ é 12,6 a uma certa temperatura e se $K_i = 5{,}1 \times 10^{-2} s^{-1}$, calcule o valor de $k_d$.

## Que informações a constante de equilíbrio fornece?

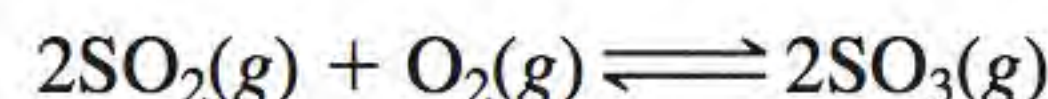
### *Questões de revisão*

**14.37** Defina quociente de reação. Qual é a diferença entre este quociente e a constante de equilíbrio?

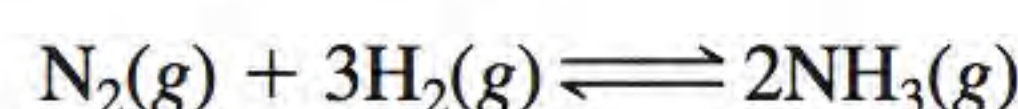
**14.38** Descreva as etapas para o cálculo das concentrações das espécies reacionais em uma reação em equilíbrio.

### *Problemas*

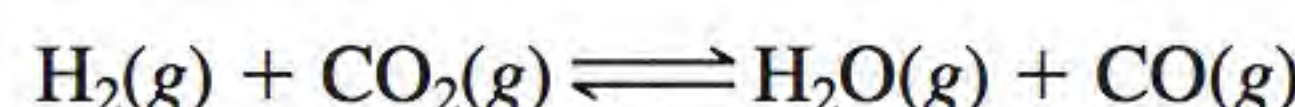
**14.39** A constante de equilíbrio $K_P$ da reação

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

é $5{,}60 \times 10^4$ a 350°C. As pressões iniciais de $SO_2$ e $O_2$ em uma mistura são 0,350 atm e 0,762 atm, respectivamente, à temperatura de 350°C. Quando o equilíbrio for atingido, a pressão total da mistura será menor ou maior do que a soma das pressões iniciais (1,112 atm)?

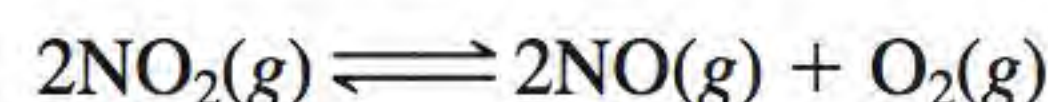
**14.40** Na síntese da amônia

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

a constante de equilíbrio $K_c$ a 375°C é 1,2. Começando com $[H_2]_0 = 0{,}76\ M$, $[N_2]_0 = 0{,}60\ M$ e $[NH_3]_0 = 0{,}48\ M$, diga como as concentrações dos gases evoluem até atingir o equilíbrio.

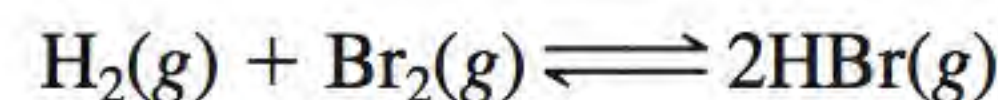
**14.41** Para a reação

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

a 700°C, $K_c = 0{,}534$. Calcule o número de mols de $H_2$ presentes no equilíbrio se uma mistura de 0,300 mol de CO e 0,300 mol de $H_2O$ for aquecida a 700°C em um recipiente de 10,0 L.

**14.42** Uma amostra de $NO_2$ puro no estado gasoso aquecida a 1000 K decompõe-se:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

A constante de equilíbrio $K_P$ é 158. Verifica-se que, no equilíbrio, a pressão parcial de $O_2$ é 0,25 atm. Calcule a pressão de NO e $NO_2$ na mistura.

**14.43** A constante de equilíbrio $K_c$ da reação

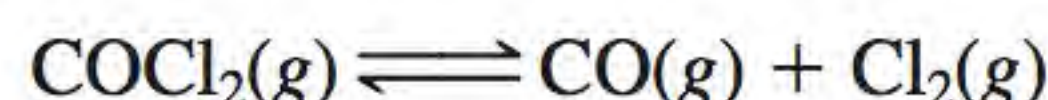
$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

é $2{,}18 \times 10^6$ a 730°C. Começando com 3,20 mols de HBr em um recipiente reacional de 12,0 L, calcule as concentrações de $H_2$, $Br_2$ e HBr no equilíbrio.

**14.44** A dissociação de iodo molecular em átomos de iodo é representada por

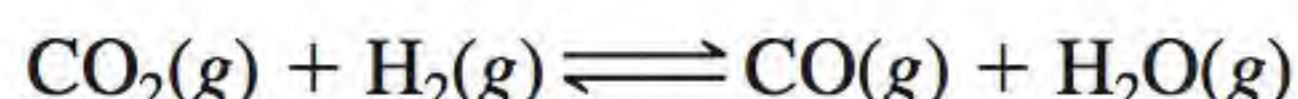
$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

A 1000 K, a constante de equilíbrio $K_c$ da reação é $3{,}80 \times 10^{-5}$. Admita que você comece com 0,0456 mol de $I_2$ em um frasco de 2,30 L a 1000 K. Quais são as concentrações dos gases em equilíbrio?

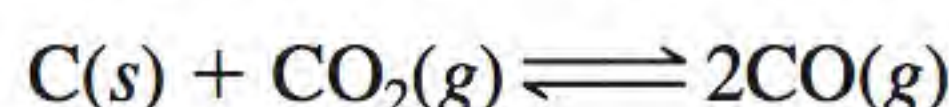
**14.45** A constante de equilíbrio $K_c$ da decomposição do fosgênio, $COCl_2$, é $4,63 \times 10^{-3}$ a 527°C:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule as pressões parciais de todos os componentes em equilíbrio, começando com fosgênio puro a 0,760 atm.

**14.46** Considere o seguinte sistema em equilíbrio a 686°C.

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

As concentrações das espécies reacionais em equilíbrio são [CO] = 0,050 *M*, $[H_2]$ = 0,045 *M*, $[CO_2]$ = 0,086 *M* e $[H_2O]$ = 0,040 *M*. (a) Calcule $K_c$ para a reação a 686°C. (b) Se se aumentar a concentração de $CO_2$ para 0,50 mol/L pela adição de $CO_2$, quais seriam as concentrações de todos os gases quando se restabelecesse o equilíbrio?

**14.47** Considere o processo de equilíbrio heterogêneo.

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Verificou-se que a pressão total do sistema a 700°C é 4,50 atm. Se a constante de equilíbrio $K_P$ for 1,52, calcule as pressões parciais de $CO_2$ e CO no equilíbrio.

**14.48** A constante de equilíbrio $K_c$ para a reação

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

é 4,2 a 1650°C. Inicialmente, 0,80 mol de $H_2$ e 0,80 mol de $CO_2$ foram injetados em um recipiente de 5,0 L. Calcule a concentração de cada espécie em equilíbrio.

## Fatores que afetam o equilíbrio químico

### *Questões de revisão*

**14.49** Explique o princípio de Le Châtelier. Como este princípio ajuda a maximizar os rendimentos das reações?

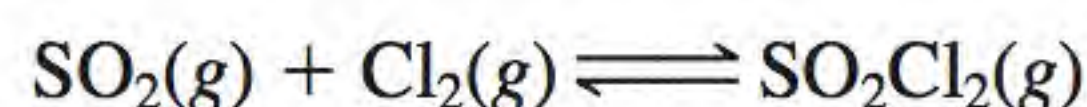
**14.50** Use o princípio de Le Châtelier para explicar o fato de a pressão de vapor de um líquido no equilíbrio aumentar com o aumento da temperatura.

**14.51** Indique quatro fatores que podem deslocar a posição de um equilíbrio. Só um destes fatores pode alterar o valor da constante de equilíbrio. Qual?

**14.52** A adição de um catalisador tem algum efeito na posição de um equilíbrio?

### *Problemas*

**14.53** Considere o seguinte sistema que envolve $SO_2$, $Cl_2$ e $SO_2Cl_2$ (dicloreto de sulfurila):

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$$

Preveja como a posição de equilíbrio variaria se (a) $Cl_2$ no estado gasoso fosse adicionado ao sistema; (b) $SO_2Cl_2$ fosse removido do sistema; (c) $SO_2$ fosse removido do sistema. A temperatura permanece constante.

**14.54** Ao aquecer bicarbonato de sódio sólido em um recipiente fechado, estabelece-se o seguinte equilíbrio:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

O que aconteceria à posição de equilíbrio se (a) uma parte de $CO_2$ fosse removida do sistema; (b) $Na_2CO_3$ sólido fosse adicionado ao sistema; (c) $NaHCO_3$ sólido fosse removido do sistema? A temperatura permanece constante.

**14.55** Considere os seguintes sistemas em equilíbrio:

(a) $A \rightleftharpoons 2B$ $\quad \Delta H° = 20,0$ kJ/mol

(b) $A + B \rightleftharpoons C$ $\quad \Delta H° = -5,4$ kJ/mol

(c) $A \rightleftharpoons B$ $\quad \Delta H° = 0,0$ kJ/mol

Preveja a variação que ocorreria na constante de equilíbrio $K_c$ em cada caso se a temperatura do sistema reacional fosse aumentada.

**14.56** Qual é o efeito de um aumento de pressão em cada um dos seguintes sistemas em equilíbrio? A temperatura mantém-se constante. Os reagentes estão contidos em um cilindro munido de um êmbolo móvel.

(a) $A(s) \rightleftharpoons 2B(s)$

(b) $2A(l) \rightleftharpoons B(l)$

(c) $A(s) \rightleftharpoons B(g)$

(d) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

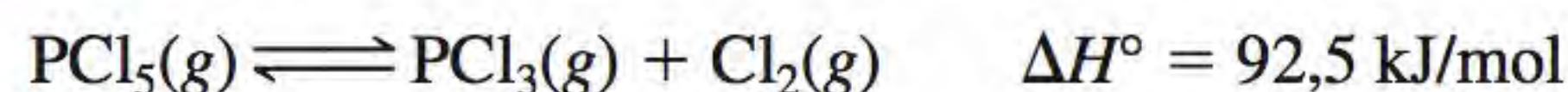
(e) $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$

**14.57** Considere o equilíbrio

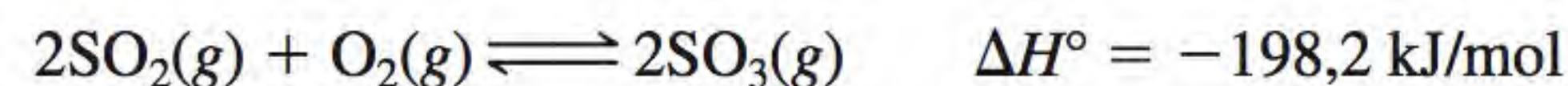
$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

Que efeito teria na posição de equilíbrio (a) aumentar a pressão total do sistema ao diminuir seu volume; (b) adicionar $I_2$ gasoso à mistura reacional e (c) diminuir a temperatura a um volume constante?

**14.58** Considere o seguinte sistema em equilíbrio:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H° = 92,5 \text{ kJ/mol}$$

Preveja em que sentido evolui o equilíbrio (a) ao aumentar a temperatura; (b) ao adicionar mais cloro gasoso à mistura reacional; (c) ao remover uma parte de $PCl_3$ da mistura; (d) ao aumentar a pressão dos gases; (e) ao adicionar um catalisador à mistura reacional.

**14.59** Considere a reação

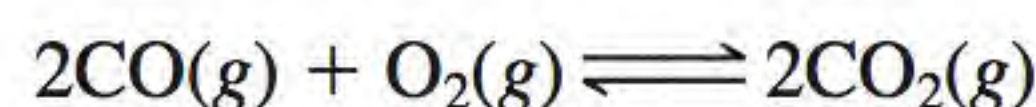
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H° = -198,2 \text{ kJ/mol}$$

Comente as variações nas concentrações de $SO_2$, $O_2$ e $SO_3$ no equilíbrio devido (a) a um aumento de temperatura; (b) a um aumento de pressão; (c) a um aumento de $SO_2$; (d) à adição de um catalisador; (e) à adição de hélio a volume constante.

**14.60** Na reação não catalisada a 100°C

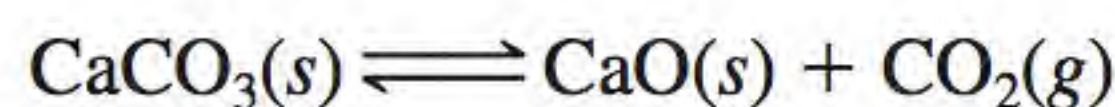
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

as pressões dos gases em equilíbrio são $P_{N_2O_4}$ = 0,377 atm e $P_{NO_2}$ = 1,56 atm. Que influência teria a presença de um catalisador nestas pressões?

**14.61** Considere a seguinte reação em fase gasosa

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

Preveja o efeito que teria, na posição de equilíbrio, a adição de hélio gasoso à mistura em equilíbrio (a) à pressão constante e (b) a volume constante.

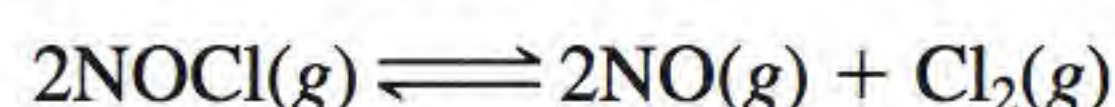
**14.62** Considere a seguinte reação em equilíbrio em um recipiente fechado.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

O que aconteceria se (a) o volume aumentasse; (b) CaO fosse adicionado à mistura; (c) um pouco de $CaCO_3$ fosse removido; (d) $CO_2$ fosse adicionado à mistura; (e) algumas gotas de solução de NaOH fossem adicionadas à mistura; (f) algumas gotas de solução de HCl fossem adicionadas à mistura (ignore a reação entre o $CO_2$ e a água); (g) a temperatura aumentasse?

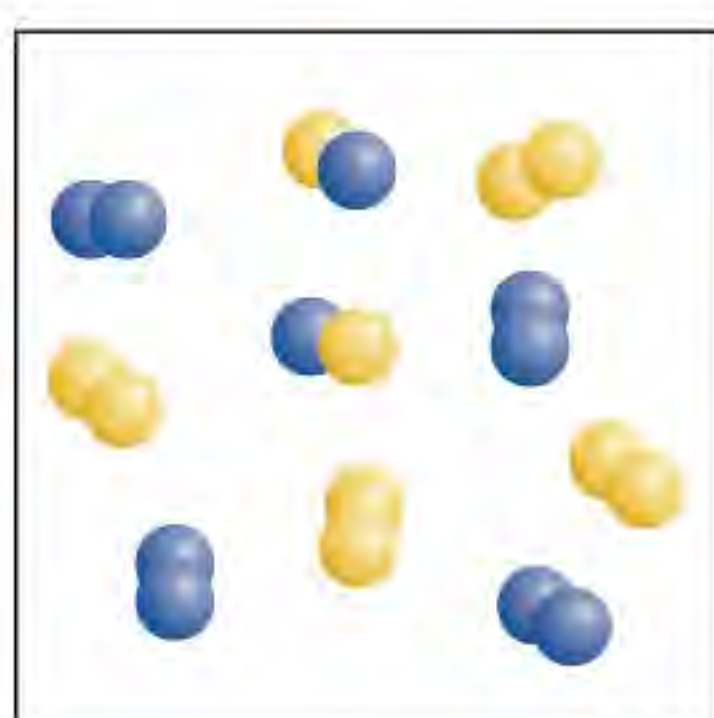
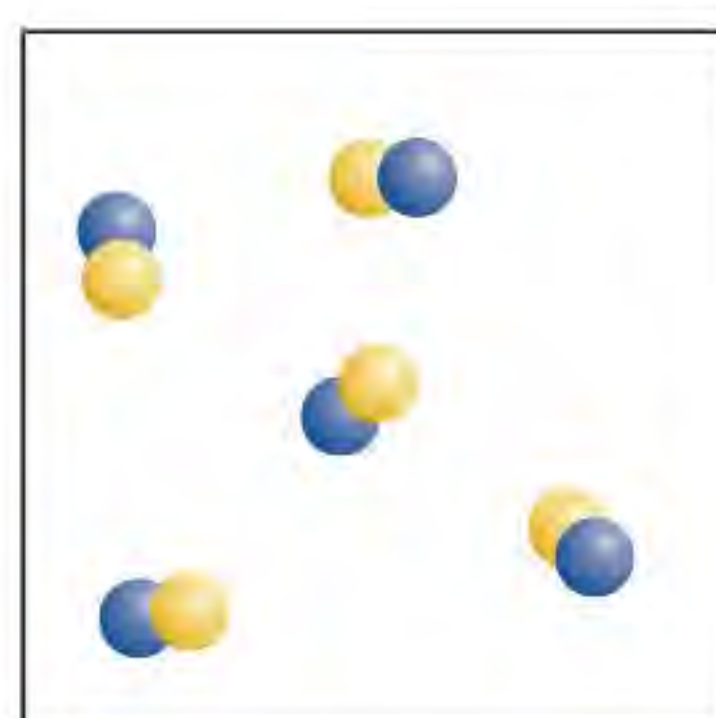
## Problemas adicionais

**14.63** Considere a afirmação "A constante de equilíbrio de uma mistura reacional de $NH_4Cl$ sólido e $NH_3$ e HCl gasosos é 0,316." Indique as três informações importantes que estão faltando nesta afirmação.

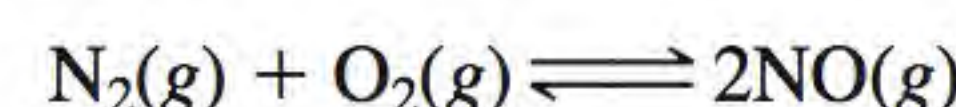
**14.64** Inicialmente aqueceu-se cloreto de nitrosila (NOCl) puro no estado gasoso a 240°C em um recipiente de 1,00 L. No equilíbrio verificou-se que a pressão total era 1,00 atm e a pressão de NOCl era 0,64 atm.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

(a) Calcule as pressões parciais de NO e $Cl_2$ no sistema. (b) Calcule a constante de equilíbrio $K_P$.

**14.65** Determine a concentração inicial e de equilíbrio de HI se a concentração inicial de $H_2$ e $I_2$ forem ambas 0,16 *M* e as suas concentrações de equilíbrio forem ambas 0,072 *M* a 430°C. A constante de equilíbrio ($K_c$) para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ é 54,2 a 430°C.

**14.66** O diagrama (a) apresenta a reação $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$ em equilíbrio a uma certa temperatura, onde as esferas azuis representam A, e as esferas amarelas, B. Se cada esfera representar 0,020 mol e o volume do recipiente é 1,0 L, calcule a concentração de cada espécie quando a reação em (b) atinge o equilíbrio.

(a) (b)

**14.67** A constante de equilíbrio ($K_P$) da formação de óxido nítrico (NO) no ar poluente de um motor de automóvel, a 530°C, é $2{,}9 \times 10^{-11}$:

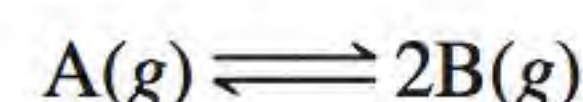
$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

(a) Calcule a pressão parcial de NO nestas condições se as pressões parciais do nitrogênio e do oxigênio forem 3,0 atm e 0,012 atm, respectivamente. (b) Repita o cálculo para as condições atmosféricas, onde as pressões parciais do nitrogênio e do oxigênio são 0,78 atm e 0,21 atm e a temperatura é 25°C. (O $K_P$ para a reação é $4{,}0 \times 10^{-31}$ a esta temperatura). (c) A formação de NO é endotérmica ou exotérmica? (d) Que fenômeno natural promove a formação de NO? Por quê?

**14.68** O composto bicarbonato de sódio sofre uma decomposição térmica de acordo com a equação.

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

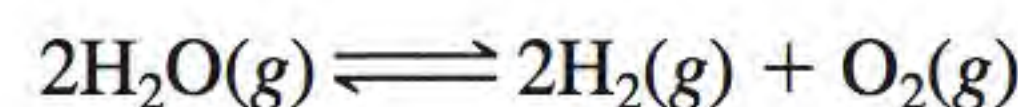
Se adicionássemos mais bicarbonato de sódio à mistura reacional, em que situação obteríamos mais $CO_2$ e $H_2O$: (a) com um recipiente fechado ou (b) com um recipiente aberto?

**14.69** Considere a seguinte reação em equilíbrio.

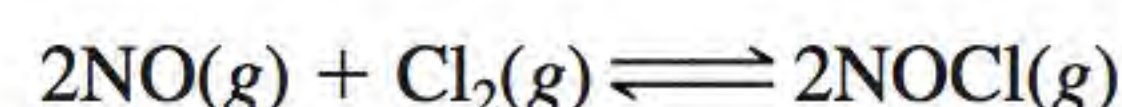
$$A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$$

A partir dos dados apresentados aqui, calcule as constantes de equilíbrio ($K_P$ e $K_c$) a cada temperatura. A reação é endotérmica ou exotérmica?

| Temperatura (°C) | [A] (*M*) | [B] (*M*) |
|---|---|---|
| 200 | 0,0125 | 0,843 |
| 300 | 0,171 | 0,764 |
| 400 | 0,250 | 0,724 |

**14.70** A constante de equilíbrio $K_P$ da reação

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

é $2 \times 10^{-42}$ a 25°C. (a) Qual é a constante de equilíbrio $K_c$ da reação à mesma temperatura? (b) O valor de $K_P$ (e de $K_c$) baixo indica que, globalmente, a reação favorece a formação de moléculas de água. Apesar deste fato, explique como é possível manter uma mistura de hidrogênio e oxigênio no estado gasoso à temperatura ambiente sem variações.

**14.71** Considere o seguinte sistema reacional

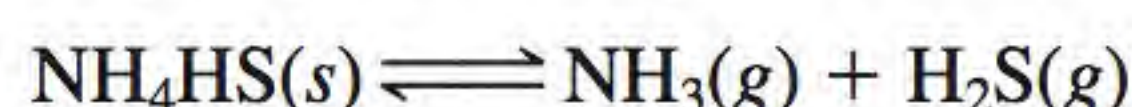
$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

Que combinação de temperatura e pressão (altas ou baixas) maximizaria o rendimento do cloreto de nitrosila (NOCl)? [*Sugestão:* $\Delta H_f^\circ(NOCl) = 51{,}7$ kJ/mol. Você terá de consultar o Apêndice 3.]

**14.72** A uma dada temperatura e a uma pressão total de 1,2 atm, as pressões parciais de uma mistura em equilíbrio

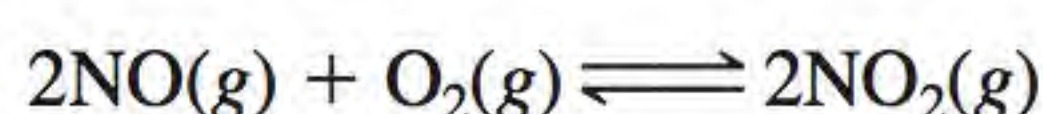
$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

são $P_A = 0{,}60$ atm e $P_B = 0{,}60$ atm. (a) Calcule $K_P$ para a reação a esta temperatura. (b) Se a pressão total aumentasse para 1,5 atm, quais seriam as pressões parciais de A e B no equilíbrio?

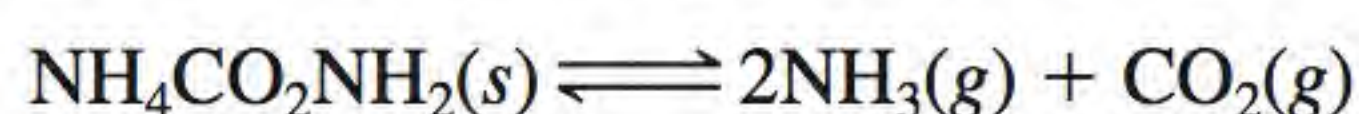
**14.73** A decomposição de hidrogenossulfeto de amônio

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

é um processo endotérmico. Colocam-se em um recipiente de 4,000 L, onde previamente se fez vácuo, 6,1589 g de uma amostra do sólido a exatamente 24°C. Depois de estabelecido o equilíbrio, a pressão total no interior é 0,709 atm. Uma parte de $NH_4HS$ sólido permanece no recipiente. (a) Qual é o valor de $K_P$ para a reação? (b) Que porcentagem de sólido se decompôs? (c) Se o volume do recipiente duplicasse à temperatura constante, o que aconteceria à quantidade de sólido no recipiente?

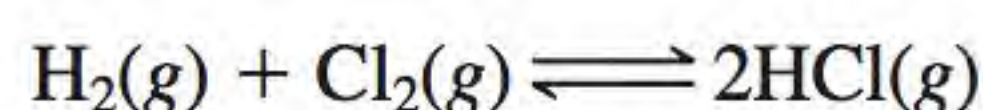
**14.74** Considere a reação

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A 430°C, 0,020 mol de $O_2$, 0,040 mol de NO e 0,96 mol de $NO_2$ constituem uma mistura em equilíbrio. Calcule $K_P$ para a reação sabendo que a pressão total é 0,20 atm.

**14.75** Quando aquecido, o carbamato de amônio decompõe-se de acordo com a seguinte equação.

$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

A uma certa temperatura, a pressão do sistema em equilíbrio é 0,318 atm. Calcule $K_P$ para a reação.

**14.76** Uma mistura de 0,47 mol de $H_2$ e 3,59 mols de HCl é aquecida a 2800°C. Calcule as pressões parciais de $H_2$, $Cl_2$ e HCl no equilíbrio se a pressão total for 2,00 atm. O valor de $K_P$ da reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

é 193 a 2800°C.

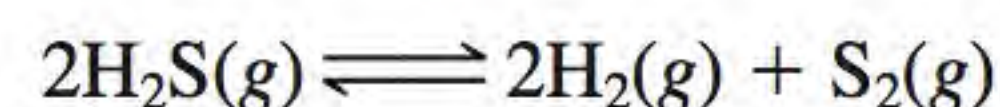
**14.77** Quando se aquece vapor de iodo a altas temperaturas, ele dissocia-se da seguinte forma:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

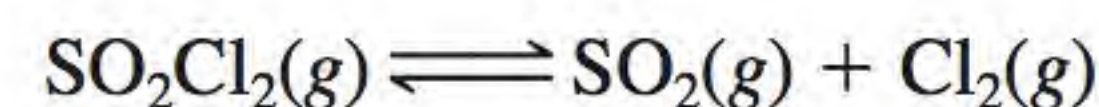
Em um experimento, um químico descobriu que, ao colocar 0,054 mol de $I_2$ em um recipiente com o volume de 0,48 L a 587 K, o grau de dissociação (isto é, a fração de $I_2$ dissociado) foi 0,0252. Calcule $K_c$ e $K_P$ para a reação a esta temperatura.

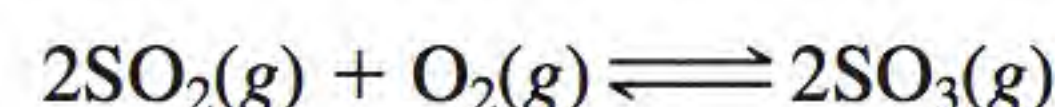
**14.78** São colocados em um frasco a 375°C 1 mol de $N_2$ e 3 mols de $H_2$. Calcule a pressão total do sistema em equilíbrio se a fração molar de $NH_3$ for 0,21. O valor de $K_P$ da reação é $4{,}31 \times 10^{-4}$.

**14.79** A 1130°C, a constante de equilíbrio ($K_c$) da reação

$$2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$$

é $2{,}25 \times 10^{-4}$. Se $[H_2S] = 4{,}84 \times 10^{-3} M$ e $[H_2] = 1{,}50 \times 10^{-3} M$, calcule $[S_2]$.

**14.80** Colocou-se em um recipiente de 2,00 L, 6,75 g de $SO_2Cl_2$. A 648 K, há 0,0345 mol de $SO_2$. Calcule $K_c$ para a reação

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

**14.81** A formação de $SO_3$ a partir de $SO_2$ e $O_2$ é uma etapa intermediária na fabricação de ácido sulfúrico, sendo responsável também pelo fenômeno da chuva ácida. A constante de equilíbrio $K_P$ da reação

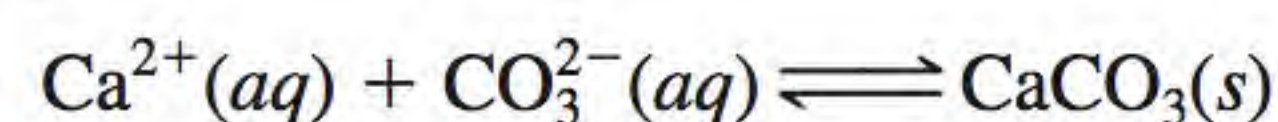
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

é 0,13 a 830°C. Em um experimento, foram colocados inicialmente em um frasco 2,00 mols de $SO_2$ e 2,00 mols de $O_2$. Qual deverá ser a pressão total no equilíbrio de forma a obter um rendimento de 80,0% em $SO_3$?

**14.82** Considere a dissociação do iodo:

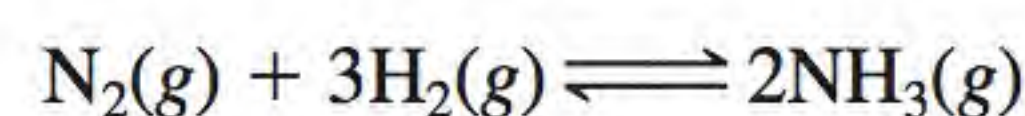
$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Uma amostra de 1,00 g de $I_2$ é aquecida a 1200°C em um recipiente de 500 mL. No equilíbrio, a pressão total é 1,51 atm. Calcule $K_P$ para a reação. [*Sugestão:* use o resultado de 14.117 (a). O grau de dissociação $\alpha$ pode ser obtido da razão entre a pressão observada e a pressão calculada, admitindo que não há dissociação.]

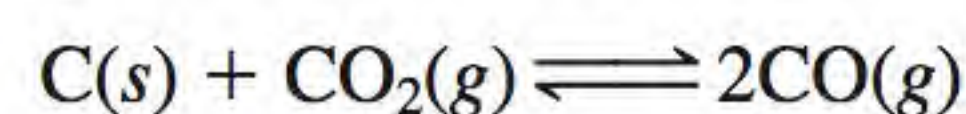
**14.83** As cascas dos ovos são compostas principalmente por carbonato de cálcio ($CaCO_3$) formado de acordo com a reação

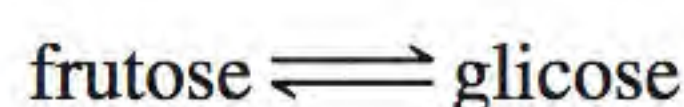
$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

Os íons carbonato são fornecidos pelo dióxido de carbono produzido no metabolismo. Explique por que as cascas dos ovos são mais finas no verão quando aumenta o ritmo de respiração das galinhas. Sugira uma solução para este problema.

**14.84** A constante de equilíbrio $K_P$ para a reação seguinte é $4{,}31 \times 10^{-4}$ a 375°C:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Em um certo experimento, um estudante começa com 0,862 atm de $N_2$ e 0,373 atm de $H_2$ em um recipiente a volume constante e a 375°C. Calcule as pressões parciais de todas as espécies quando o equilíbrio for atingido.

**14.85** Em um recipiente fechado, 0,20 mol de dióxido de carbono foi aquecido com um excesso de grafite, a uma dada temperatura, até atingir o seguinte equilíbrio:

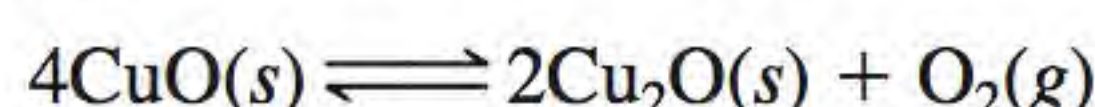
$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Nestas condições, verificou-se que a massa molar média dos gases era 35 g/mol. (a) Calcule as frações molares de CO e $CO_2$. (b) Qual é o valor de $K_P$ no equilíbrio se a pressão total for 11 atm? (*Sugestão:* a massa molar média é a soma dos produtos das frações molares de cada gás pela respectiva massa molar.)

**14.86** Quando dissolvidos em água, a glicose (açúcar de milho) e a frutose (açúcar de fruta) existem em equilíbrio de acordo com:

$$\text{frutose} \rightleftharpoons \text{glicose}$$

Um químico preparou uma solução de frutose 0,244 *M* a 25°C. Verificou-se que, no equilíbrio, a sua concentração diminuiu para 0,113 *M*. (a) Calcule a constante de equilíbrio da reação. (b) No equilíbrio, que porcentagem de frutose se converteu em glicose?

**14.87** À temperatura ambiente, o iodo sólido está em equilíbrio com o seu vapor por meio de sublimação e de deposição (ver p. 504). Explique como você usaria iodo radioativo, na forma de sólido ou de vapor, para mostrar que há um equilíbrio dinâmico entre as duas fases.

**14.88** A 1024°C, a pressão de oxigênio gasoso resultante da decomposição de óxido de cobre(II) (CuO) é 0,49 atm:

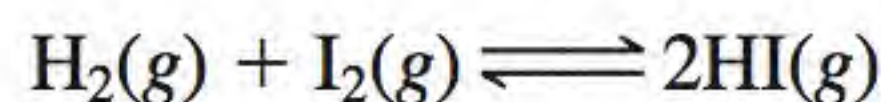
$$4CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu_2O(s) + O_2(g)$$

(a) Qual é o valor de $K_P$ da reação? (b) Calcule a fração de CuO que se decompõe ao colocar 0,16 mol em um recipiente de 2,0 L a 1024°C. (c) Se se usasse 1,0 mol de CuO, que fração se decomporia? (d) Qual é a quantidade mínima de CuO (em mols) que permitiria o estabelecimento do equilíbrio?

**14.89** Uma mistura contendo 3,9 mols de NO e 0,88 mol de $CO_2$ reage em um recipiente a uma certa temperatura de acordo com a equação

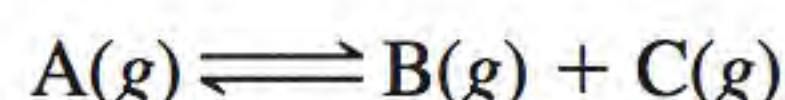
$$NO(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + CO(g)$$

No equilíbrio, há 0,11 mo1 de $CO_2$. Calcule a constante de equilíbrio $K_c$ desta reação.

**14.90** A constante de equilíbrio $K_c$ da reação

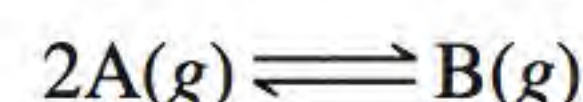
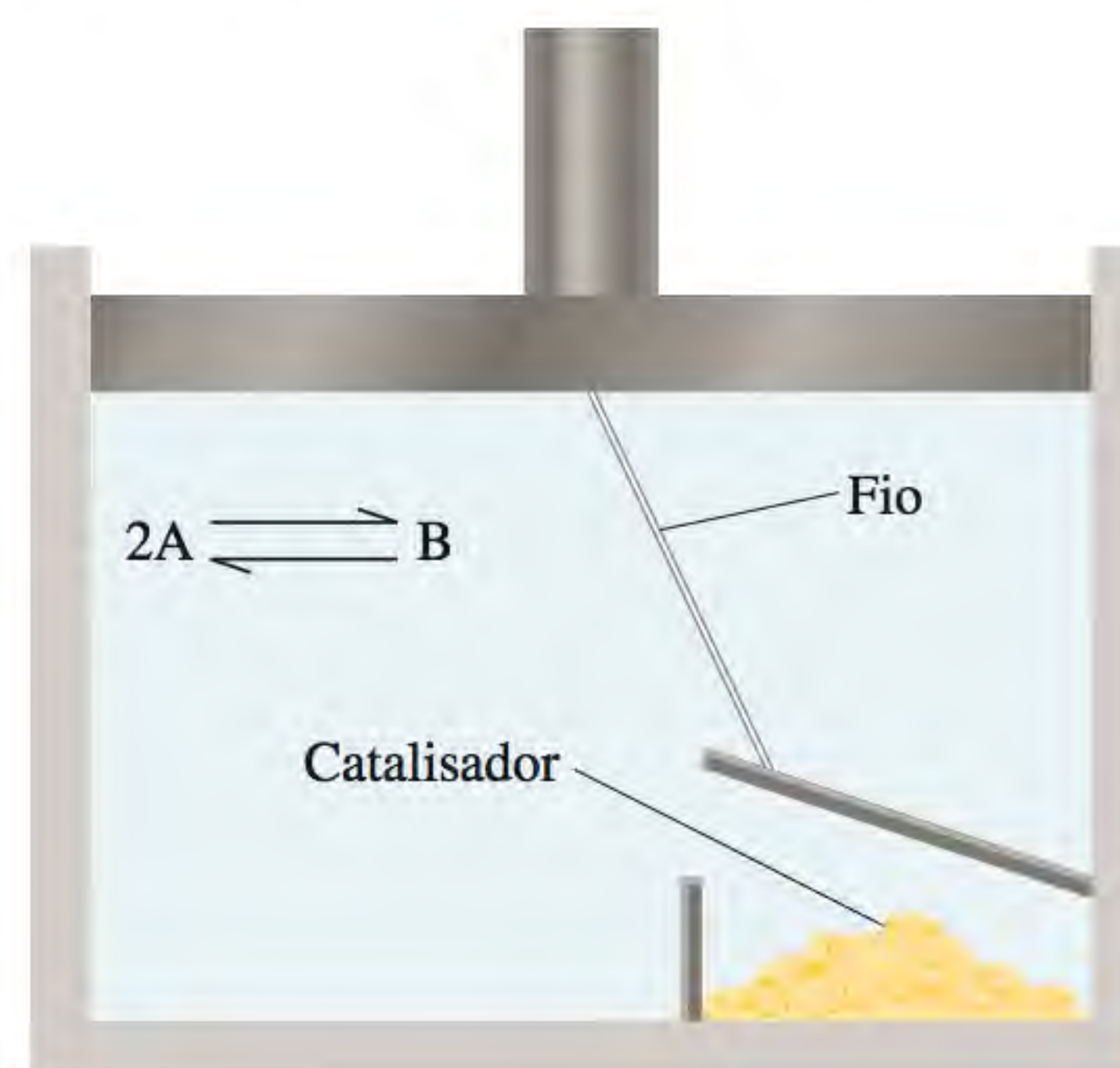
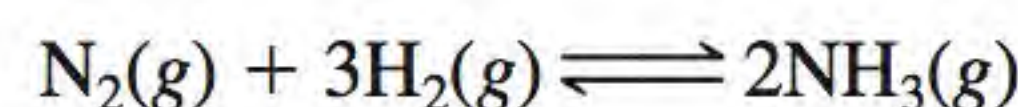
$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

é 54,3 a 430°C. No início da reação, há 0,714 mol de $H_2$, 0,984 mol de $I_2$ e 0,886 mol de HI em um recipiente reacional de 2,40 L. Calcule as concentrações dos gases em equilíbrio.

**14.91** Ao ser aquecido, um composto gasoso A dissocia-se da seguinte forma:

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

Em um experimento, A foi aquecido a uma certa temperatura até que, no equilíbrio, a sua pressão atingiu o valor de $0{,}14P$, onde $P$ é a pressão total. Calcule a constante de equilíbrio $K_P$ desta reação.

**14.92** Verificou-se que, quando um certo gás era aquecido nas condições atmosféricas, a sua cor se intensificava. Aquecendo acima de 150°C, a cor diminuía de intensidade, e a 550°C, a cor mal era detectada. Contudo, a 550°C foi possível restaurar parcialmente a cor do sistema ao aumentar a pressão. Qual das seguintes hipóteses combina melhor com a descrição feita? Justifique a sua escolha. (a) Uma mistura de hidrogênio e bromo. (b) Bromo puro. (c) Uma mistura de dióxido de nitrogênio e tetróxido de dinitrogênio. (*Sugestão:* o bromo tem uma cor avermelhada e o dióxido de nitrogênio é um gás castanho. Os outros gases são incolores.)

**14.93** Neste capítulo, aprendemos que um catalisador não tem efeito na posição de equilíbrio porque aumenta a velocidade das reações direta e inversa na mesma extensão. Para testar esta afirmação, considere a situação em que se estabelece um equilíbrio do tipo

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

dentro de um cilindro munido de um êmbolo sem peso. O êmbolo está ligado à tampa de uma caixa que contém um catalisador por meio de um fio. Quando o êmbolo se move para cima (expandindo-se contra a pressão atmosférica), a tampa levanta-se e o catalisador é exposto aos gases. Quando o êmbolo se move para baixo, a caixa fecha-se. Admita que o catalisador aumenta a velocidade da reação direta ($2A \longrightarrow B$), mas não afeta o processo inverso ($B \longrightarrow 2A$). Suponha que o catalisador é exposto ao sistema em equilíbrio conforme mostrado a seguir. Descreva o que aconteceria posteriormente. Como esta experiência fictícia o convence de que tal catalisador não existe?

**14.94** A constante de equilíbrio $K_c$ da reação seguinte é 1,2 a 375°C.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

(a) Qual é o valor de $K_P$ desta reação?

(b) Qual é o valor da constante de equilíbrio $K_c$ para $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$?

(c) Qual é o valor de $K_c$ para $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$?

(d) Quais são os valores de $K_P$ das reações descritas em (b) e (c)?

**14.95** Um bulbo de vidro selado contém uma mistura dos gases $NO_2$ e $N_2O_4$. Descreva o que acontece às seguintes propriedades dos gases quando o bulbo for aquecido de 20 para 40°C: (a) cor, (b) pressão, (c) massa molar média, (d) grau de dissociação (de $N_2O_4$ a $NO_2$), (e) densidade. Suponha que o volume permanece constante. (*Sugestão:* $NO_2$ é um gás castanho e $N_2O_4$ é incolor.)

**14.96** A 20°C, a pressão de vapor da água é 0,0231 atm. Calcule $K_P$ e $K_c$ para o processo

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

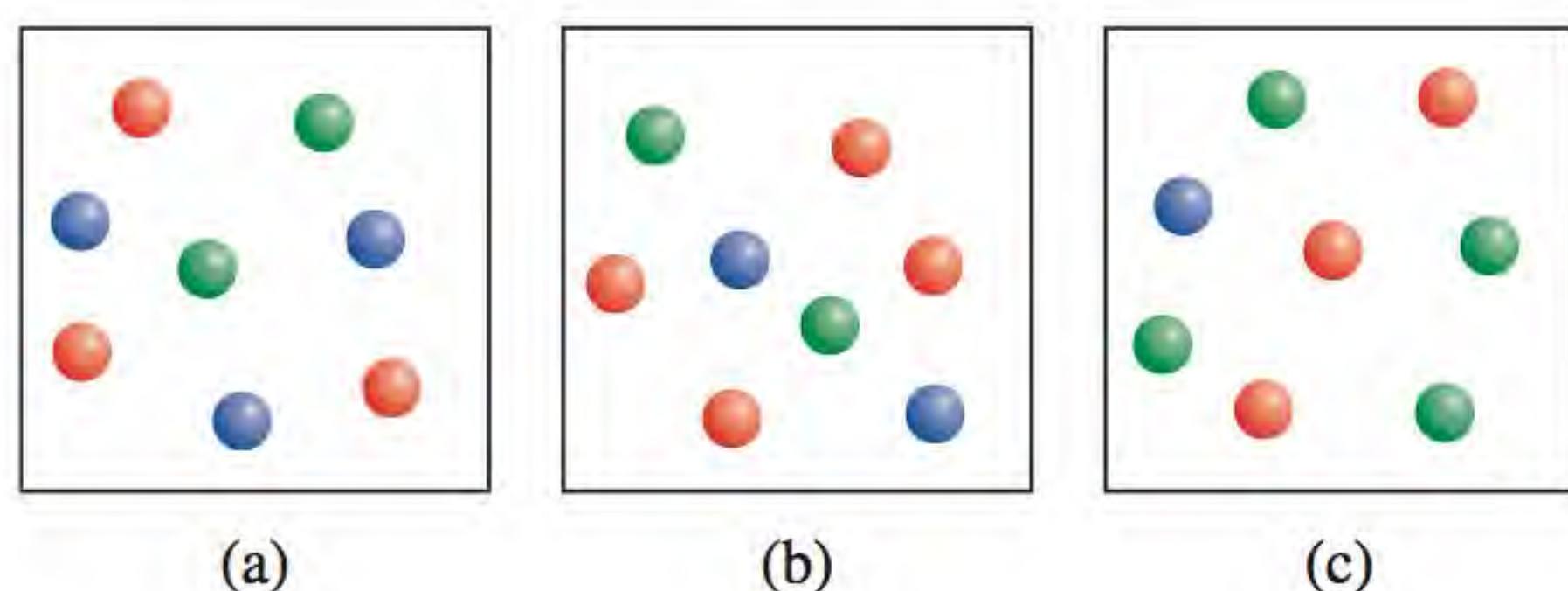
**14.97** Industrialmente, o sódio metálico é obtido por eletrólise do cloreto de sódio fundido. A reação no cátodo é $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$. Seria de se esperar que o potássio metálico fosse preparado por eletrólise do cloreto de potássio fundido. Porém, o potássio metálico é solúvel em cloreto de potássio fundido e é, portanto, difícil de recuperar. Além disso, o potássio vaporiza rapidamente à temperatura utilizada, criando condições perigosas. Em vez disso, o potássio pode ser preparado pela destilação do cloreto de potássio fundido na presença de vapor de sódio a 892°C:

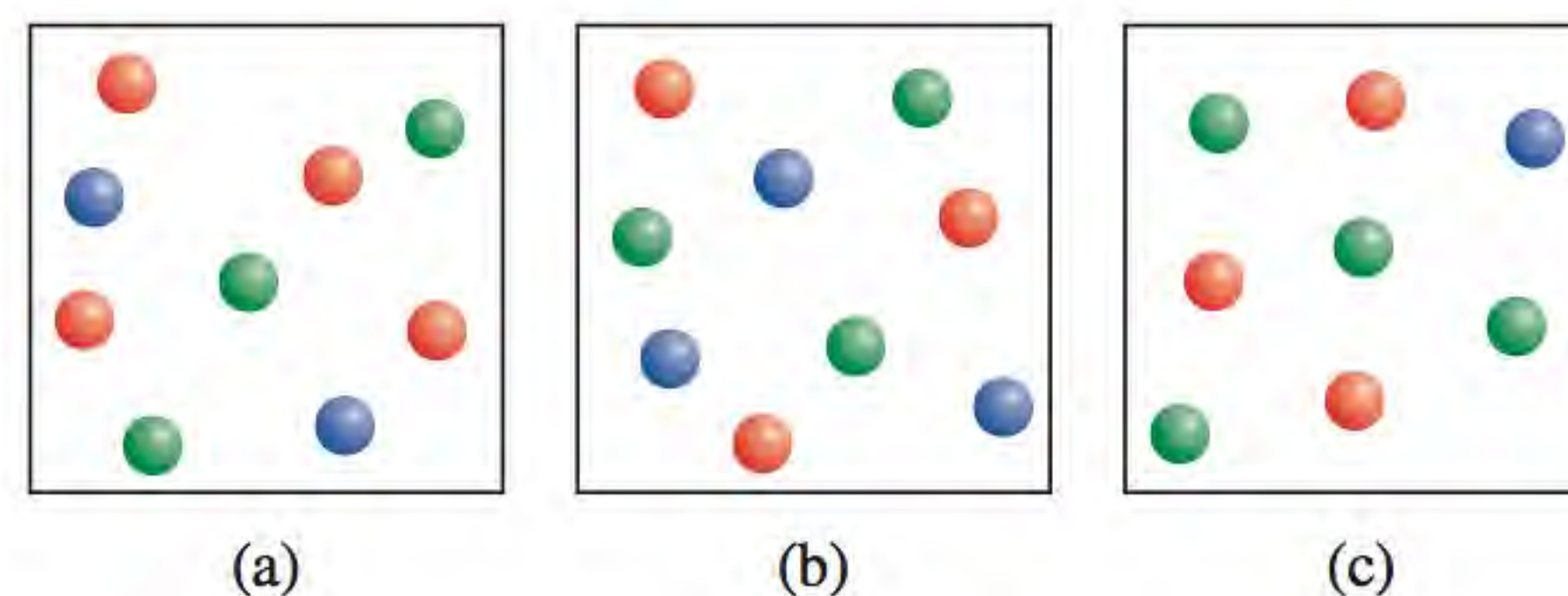
$$Na(g) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

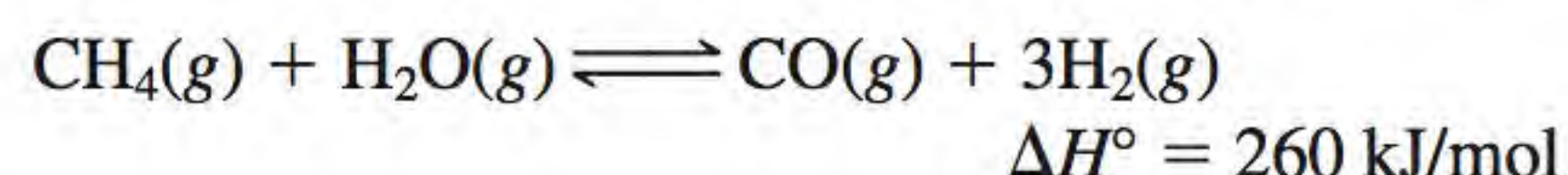
Com base no fato de o potássio ser um agente redutor mais forte que o sódio, explique por que esta aproximação funciona. (Os pontos de fusão do sódio e do potássio são 892°C e 770°C, respectivamente.)

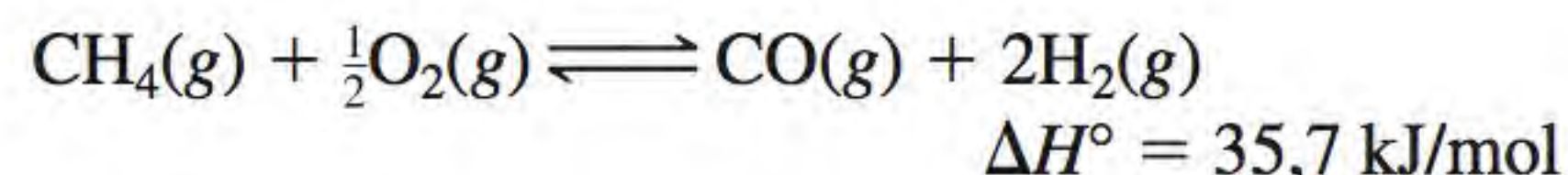
**14.98** Na fase gasosa, o "dióxido de nitrogênio" é na realidade uma mistura de dióxido de nitrogênio ($NO_2$) e tetróxido de dinitrogênio ($N_2O_4$). Se a densidade da mistura for 2,3 g/L a 74°C e 1,3 atm, calcule as pressões parciais dos gases e $K_P$ para a dissociação de $N_2O_4$.

**14.99** A constante de equilíbrio da reação $A + 2B \rightleftharpoons 3C$ é 0,25 a uma determinada temperatura. Qual dos seguintes diagramas corresponde ao do sistema em equilíbrio? Se o sistema não estiver em equilíbrio, preveja a direção predominante da reação para alcançar o equilíbrio. Cada molécula representa 0,40 mol e o volume do recipiente é de 2,0 L. Os códigos de cores são A = verde, B = vermelho e C = azul.

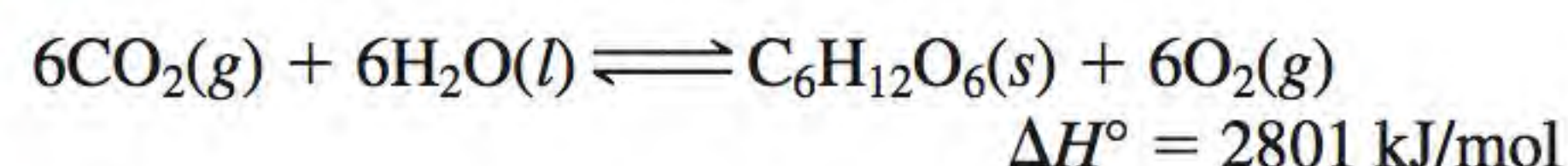
(a) (b) (c)

**14.100** A constante de equilíbrio da reação $4X + Y \rightleftharpoons 3Z$ é 33,3 a uma dada temperatura. Qual dos seguintes diagramas corresponde ao do sistema em equilíbrio? Se o sistema não estiver em equilíbrio, preveja a direção predominante da reação para alcançar o equilíbrio. Cada molécula representa 0,20 mol e o volume do recipiente é de 1,0 L. Os códigos de cores são X = azul, Y = verde e Z = vermelho.

(a) (b) (c)

**14.101** Cerca de 75% do hidrogênio utilizado na indústria são produzidos pelo processo de *vapor reciclado*. Este processo é realizado em duas etapas, chamadas de reciclagem primária e secundária. Na primeira etapa, é aquecida uma mistura de vapor de água e metano a 800°C sobre um catalisador de níquel, à pressão de 30 atm, formando-se monóxido de carbono e hidrogênio.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \quad \Delta H° = 260 \text{ kJ/mol}$$

A segunda etapa é realizada a aproximadamente 1000°C, na presença de ar, para converter o restante do metano em hidrogênio:

$$CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g) \quad \Delta H° = 35{,}7 \text{ kJ/mol}$$

(a) Quais são as condições de temperatura e pressão que favoreceriam a formação de produtos nas duas etapas? (b) A constante de equilíbrio $K_c$ para a etapa primária é 18 a 800°C. (i) Calcule $K_P$ para a reação. (ii) Se as pressões parciais do metano e do vapor de água forem ambas 15 atm no início, qual é a pressão de todos os gases no equilíbrio?

**14.102** A fotossíntese pode ser representada por

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \quad \Delta H° = 2801 \text{ kJ/mol}$$

Explique como o equilíbrio seria afetado pelas seguintes alterações: (a) Aumenta-se a pressão parcial do $CO_2$, (b) Remove-se $O_2$ da mistura, (c) Remove-se $C_6H_{12}O_6$ (glicose) da mistura, (d) Adiciona-se mais água, (e) Adiciona-se um catalisador, (f) Diminui-se a temperatura.

**14.103** Considere a decomposição do cloreto de amônio a uma determinada temperatura:

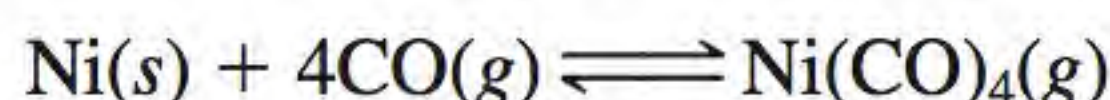
$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Calcule a constante de equilíbrio $K_P$ se a pressão total for 2,2 atm a essa temperatura.

**14.104** A 25 °C, a pressão parcial de equilíbrio de $NO_2$ e $N_2O_4$ é 0,15 atm e 0,20 atm, respectivamente. Se o volume

duplicar à temperatura constante, calcule as pressões parciais dos gases quando se atinge um novo estado de equilíbrio.

**14.105** Em 1899, o químico alemão Ludwig Mond desenvolveu um processo para purificar o níquel, convertendo-o em tetracarbonil níquel [$Ni(CO)_4$] (p.e. = 42,2°C):

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

(a) Descreva como é possível separar o níquel das suas impurezas sólidas. (b) Como você recuperaria o níquel? [$\Delta H^\circ_f$ para $Ni(CO)_4$ é −602,9 kJ/mol.]

**14.106** Considere o equilíbrio da reação descrita no Problema 14.23. São colocados 2,50 g de $PCl_5$ em um balão de 0,500 L de capacidade e aquecidos a 250°C. (a) Calcule a pressão de $PCl_5$, admitindo que não há dissociação. (b) Calcule a pressão parcial de $PCl_5$ no equilíbrio. (c) Qual é a pressão total no equilíbrio? (d) Qual é o grau de dissociação de $PCl_5$? (O grau de dissociação é dado pela fração de $PCl_5$ que se dissociou.)

**14.107** Considere o sistema em equilíbrio $3A \rightleftharpoons B$. Esquematize a variação das concentrações de A e B em função do tempo nas seguintes situações: (a) inicialmente só está presente A; (b) inicialmente só está presente B; (c) inicialmente, tanto A quanto B estão presentes (sendo a concentração de A superior). Em cada caso, admita que a concentração de B é maior do que a de A no equilíbrio.

**14.108** A pressão de vapor do mercúrio é 0,0020 mmHg a 26°C. (a) Calcule os valores de $K_c$ e $K_P$ para o processo $Hg(l) \rightleftharpoons Hg(g)$. (b) Um químico quebra um termômetro e derrama o mercúrio no chão do laboratório que mede 6,1 m de comprimento, 5,3 m de largura e 3,1 m de altura. Calcule a massa de mercúrio (em gramas) vaporizada no equilíbrio e a concentração do vapor de mercúrio em mg/m$^3$. Esta concentração excede o limite de segurança de 0,05 mg/m$^3$? (Ignore o volume do mobiliário e dos outros objetos no laboratório.)

**14.109** Considere uma mistura dos gases $NO_2$ e $N_2O_4$ em equilíbrio a 25°C em um cilindro munido de um êmbolo móvel. As concentrações são $[NO_2] = 0,0475\ M$ e $[N_2O_4] = 0,487\ M$. O volume da mistura gasosa é reduzido pela metade, empurrando o pistão à temperatura constante. Calcule as concentrações dos gases quando o equilíbrio é restabelecido. Após a alteração do volume, a cor se tornará mais escura ou mais clara? [*Sugestão:* $K_c$ para a dissociação de $N_2O_4$ para $NO_2$ é $4,63 \times 10^{-3}$. $N_2O_4(g)$ é incolor e $NO_2(g)$ tem cor castanha.]

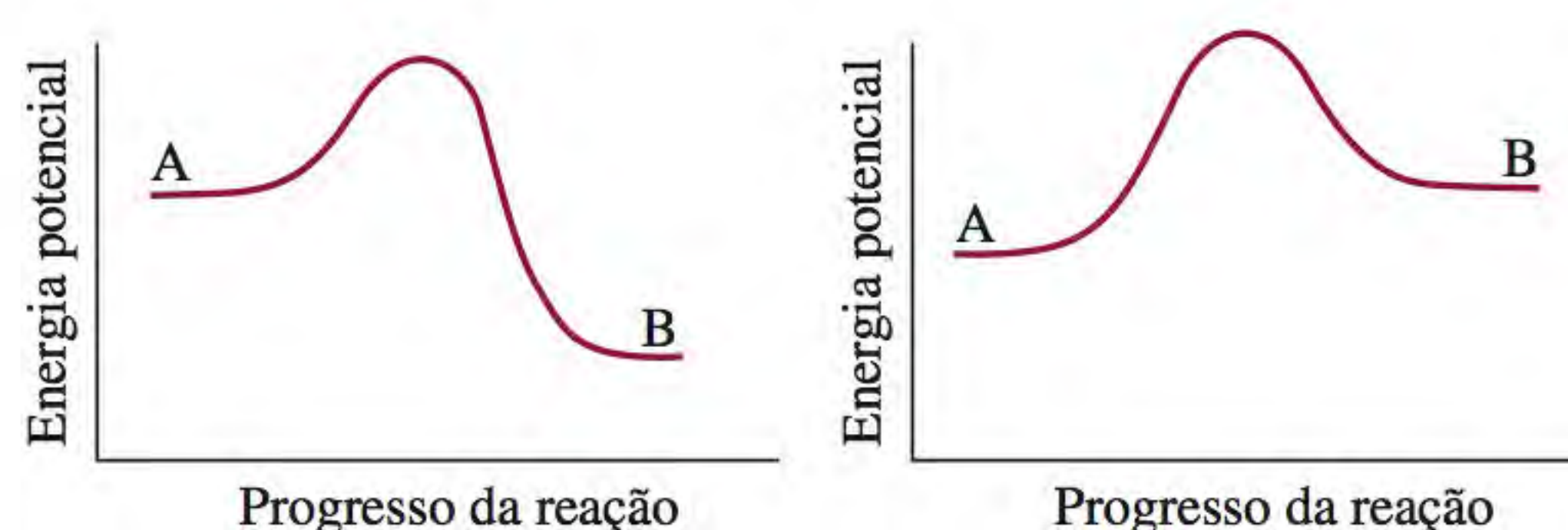
**14.110** Um estudante colocou alguns cubos de gelo em um copo de vidro com água. Poucos minutos depois, observou que alguns dos cubos de gelo estavam unidos. Explique o que aconteceu.

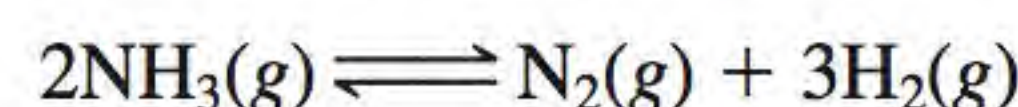
**14.111** Considere os diagramas de energia potencial para os dois tipos de reação $A \rightleftharpoons B$. Em cada caso, responda às seguintes perguntas para o sistema em equilíbrio.

(a) Como um catalisador afetaria a velocidade das reações direta e inversa?

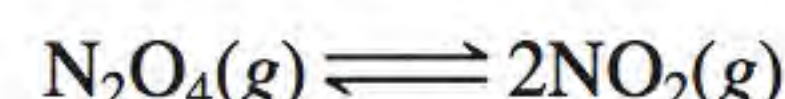
(b) Como um catalisador afetaria as energias do reagente e do produto?

(c) De que modo o aumento da temperatura afetaria a constante de equilíbrio?

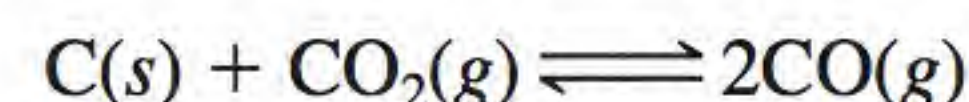
(d) Se o único efeito de um catalisador for o de diminuir as energias de ativação para as reações direta e inversa, mostre que a constante de equilíbrio permanece inalterada se um catalisador for adicionado à mistura reacional.

**14.112** A constante de equilíbrio $K_c$ para a reação

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$$

é 0,83 a 375°C. Uma amostra de 14,6 g de amônia é colocada em um balão de 4,00 L e aquecida a 375°C. Calcule as concentrações de todos os gases quando o equilíbrio for atingido.

**14.113** Introduziu-se 1,0 mol de $N_2O_4$ em um recipiente onde se criou o vácuo e permitiu-se que se alcançasse o equilíbrio a uma certa temperatura

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A massa molar média da mistura reagente foi de 70,6 g/mol. (a) Calcule a fração molar dos gases. (b) Calcule $K_P$ da reação se a pressão total foi de 1,2 atm. (c) Qual seria a fração molar se houvesse um aumento na pressão para 4,0 atm pela redução do volume à mesma temperatura?

**14.114** A constante de equilíbrio ($K_P$) da reação

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

é 1,9 a 727°C. Qual é a pressão total que deve ser aplicada ao sistema reagente para obter 0,012 mol de $CO_2$ e 0,025 mol de CO?

**14.115** As constantes de velocidade direta e inversa da reação $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ são $3,6 \times 10^{-3}/M \cdot s$ e $8,7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, respectivamente, a 323 K. Calcule as pressões de equilíbrio para todas as espécies começando a $P_A$ = 1,6 atm e $P_B$ = 0,44 atm.

**14.116** A constante de equilíbrio ($K_p$) da reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ é 2,93 a 127°C. Inicialmente havia 2,00 mols de $PCl_3$ e 1,00 mol de $Cl_2$. Calcule as pressões parciais dos gases em equilíbrio se a pressão total for 2,00 atm.

**14.117** Considere a reação entre $NO_2$ e $N_2O_4$ em um recipiente fechado:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Inicialmente há 1 mol de $N_2O_4$. Em equilíbrio, dissociou-se $\alpha$ mol de $N_2O_4$ para formar $NO_2$. (a) Derive uma expressão para $K_P$ em termos de $\alpha$ e P, a pressão total. (b) Como a expressão em (a) poderá ajudá-lo a prever a alteração do equilíbrio devido a um aumento em P? A sua previsão está em conformidade com o princípio de Le Châtelier?

**14.118** A dependência da constante de equilíbrio de uma reação em relação à temperatura é dada pela equação de van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + C$$

onde $C$ representa uma constante. O seguinte quadro apresenta a constante de equilíbrio ($K_P$) da reação a várias temperaturas

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

| $K_P$ | 138 | 5,12 | 0,436 | 0,0626 | 0,0130 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T$(K) | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |

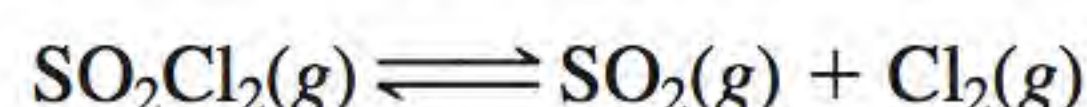
Determine graficamente $\Delta H°$ da reação.

**14.119** (a) Utilize a equação de van't Hoff do Problema 14.118 para derivar a seguinte expressão, que relaciona as constantes de equilíbrio a duas temperaturas diferentes

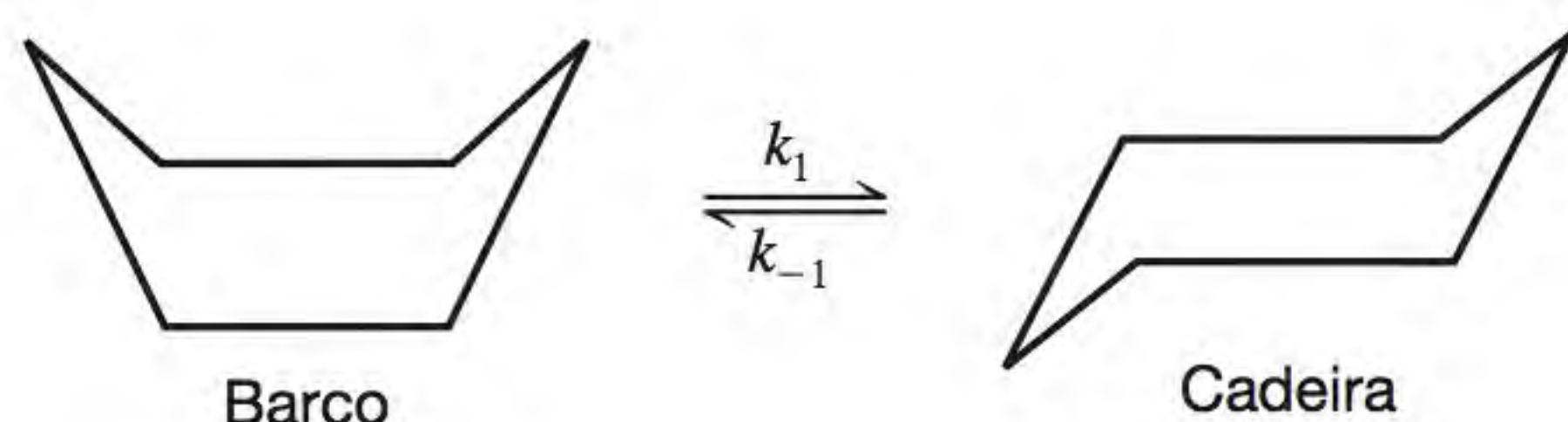
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Como esta equação justifica a previsão baseada no princípio de Le Châtelier acerca do deslocamento no equilíbrio com a temperatura? (b) As pressões de vapor da água são 31,82 mmHg a 30°C e 92,51 mmHg a 50°C. Calcule o calor molar de vaporização da água.

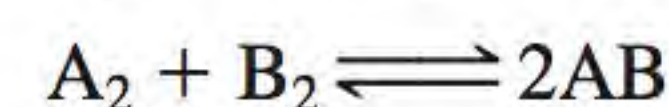
**14.120** O $K_P$ para a reação

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

é 2,05 a 648 K. Uma amostra de $SO_2Cl_2$ foi colocada em um recipiente e aquecida até 648 K enquanto se manteve constante a pressão total a 9,00 atm. Calcule as pressões parciais dos gases em equilíbrio.

**14.121** A forma em "barco" e em "cadeira" do cicloexano ($C_6H_{12}$) interconverte-se conforme mostrado a seguir:

$$\text{Barco} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Cadeira}$$

Nesta representação omitiram-se os átomos de H e pressupõe-se que há um átomo de C em cada uma das interseções de duas linhas (ligações). A conversão é de primeira ordem em cada direção. A energia de ativação para a conversão cadeira $\longrightarrow$ barco é 41 kJ/mol. Se o fator de frequência for $1,0 \times 10^{12}\ s^{-1}$, qual será o valor de $k_1$ a 298 K? A constante de equilíbrio $K_c$ da reação é $9,83 \times 10^3$ a 298 K.

**14.122** Considere a seguinte reação a uma certa temperatura

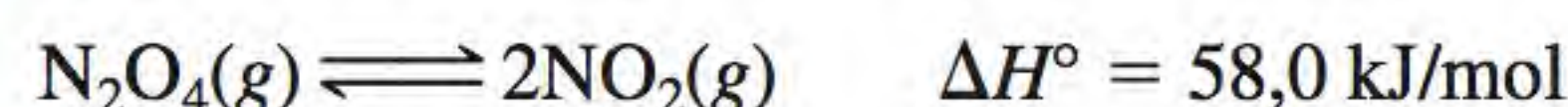
$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

A mistura de 1 mol de $A_2$ com 3 mols de $B_2$ produz $x$ mol de AB em equilíbrio. A adição de mais 2 mols de $A_2$ produz outro $x$ mol de AB. Qual é a constante de equilíbrio da reação?

**14.123** O iodo é moderadamente solúvel em água, mas muito mais em tetracloreto de carbono ($CCl_4$). A constante de equilíbrio, também chamada de coeficiente de partição, para a distribuição de $I_2$ entre estas duas fases

$$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(CCl_4)$$

é 83 a 20°C. (a) Um estudante adiciona 0,030 L de $CCl_4$ a 0,200 L de uma solução aquosa contendo 0,032 g de $I_2$. A mistura é agitada e deixa-se então as duas fases separarem-se. Calcule a fração de $I_2$ restante na fase aquosa. (b) Agora o estudante repete a extração de $I_2$ com outros 0,030 L de $CCl_4$. Calcule a fração de $I_2$ da solução original que resta na fase aquosa. (c) Compare o resultado em (b) com uma única extração que utiliza 0,060 L de $CCl_4$. Comente a diferença.

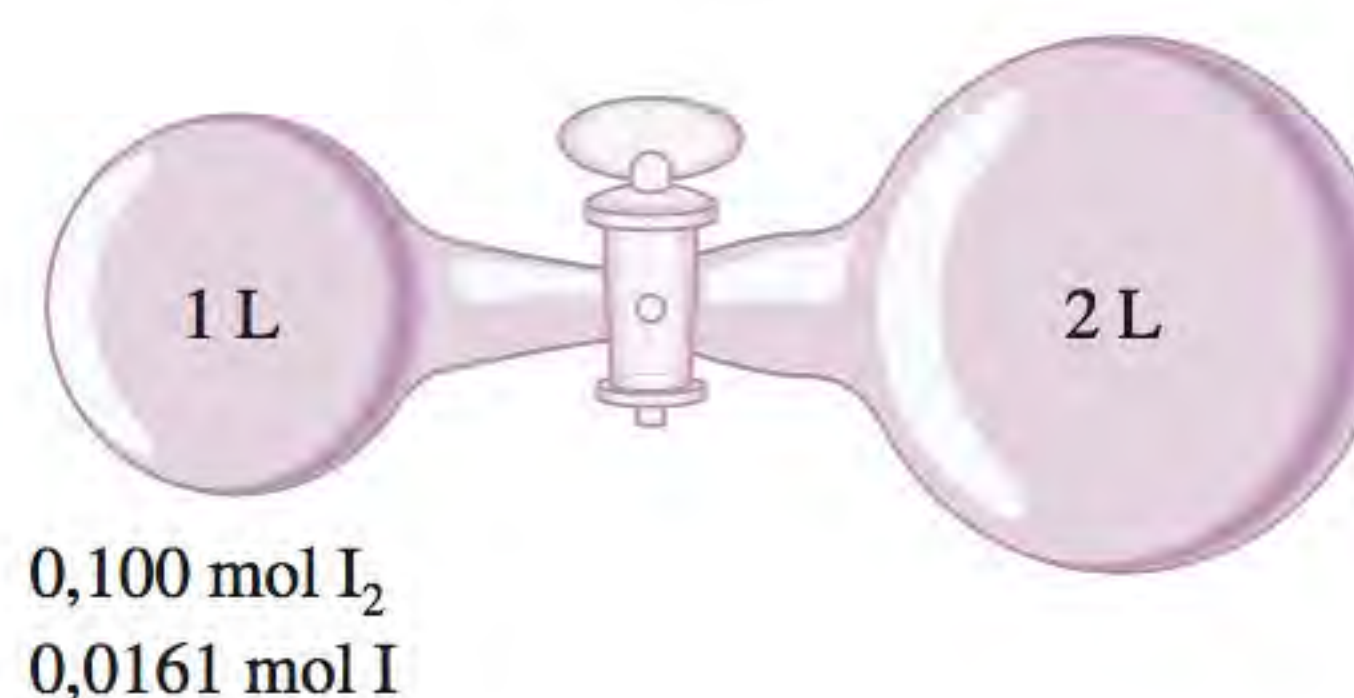
**14.124** Considere o seguinte sistema em equilíbrio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58,0\ \text{kJ/mol}$$

(a) Se o volume do sistema reacional for alterado à temperatura constante, descreva o aspecto da representação gráfica de $P$ em função de $1/V$ deste sistema. (*Sugestão:* ver Figura 5.7.) (b) Se as temperaturas do sistema reacional forem alteradas à pressão constante, descreva o aspecto da representação gráfica de $V$ em função de $T$ deste sistema. (*Sugestão:* ver Figura 5.9.)

**14.125** A 1200°C, a constante de equilíbrio ($K_c$) da reação $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ é $2,59 \times 10^{-3}$. Calcule as concentrações de $I_2$ e de I depois de a válvula ter sido aberta e o sistema restabelecer o equilíbrio à mesma temperatura.

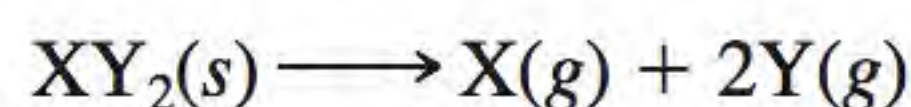
1 L

2 L

0,100 mol $I_2$
0,0161 mol I

## Interpretação, modelagem & estimativa

**14.126** Estime a pressão de vapor da água a 60°C (ver Problema 14.119).

**14.127** O composto $XY_2(s)$ decompõe-se para formar $X(g)$ e $Y(g)$ de acordo com a seguinte equação química:

$$XY_2(s) \longrightarrow X(g) + 2Y(g)$$

Uma amostra com 0,01 mol de $XY_2(s)$ foi colocada em um recipiente de 1 L, que foi vedado, e aquecida a 500°C. Permitiu-se que a reação atingisse o equilíbrio; neste ponto, sobrou uma parte de $XY_2(s)$ no recipiente. Repetiu-se a experiência, mas desta vez utilizou-se um recipiente de 2 L; novamente sobrou um pouco de $XY_2(s)$ no recipiente depois de ter sido estabelecido o equilíbrio. Repetiu-se o processo, duplicando sempre o volume do recipiente, até que se utilizou um recipiente de 16 L; neste ponto, o aquecimento do recipiente e do seu conteúdo a 500°C resultou na decomposição total do 0,01 mol de $XY_2(s)$ de acordo com a reação descrita anteriormente. Estime $K_c$ e $K_P$ da reação a 500°C.

**14.128** Utilizando o equilíbrio químico simplificado mencionado no texto *Química em Ação* na página 653, qual deverá ser o aumento da concentração de hemoglobina, Hb, no sangue de uma pessoa, se ela for morar a uma altitude de 2 km acima do nível do mar, para que ela continue a ter a mesma concentração de $HbO_2$ que tinha quando vivia ao nível do mar?

**14.129** A constante de equilíbrio ($K_p$) da reação

$$I_2(g) \longrightarrow 2I(g)$$

é $1{,}8 \times 10^{-4}$ a 872 K e 0,048 a 1173 K. A partir destes dados, estime a entalpia de ligação de $I_2$. (*Sugestão:* ver a equação de van't Hoff's no Problema 14.119.)

## Respostas dos exercícios

**14.1** $K_c = \dfrac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}$; $K_P = \dfrac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$ **14.2** $2{,}2 \times 10^2$.

**14.3** 347 atm. **14.4** 1,2.

**14.5** $K_c = \dfrac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$; $K_P = \dfrac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}$

**14.6** $K_P = 0{,}0702$; $K_c = 6{,}68 \times 10^{-5}$. **14.7** (a) $K_a = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$, (b) $K_b = \dfrac{[O_3]^{\frac{2}{3}}}{[O_2]}$; $K_a = K_b^3$

**14.8** Da direita para a esquerda. **14.9** [HI] = 0,031 *M*, $[H_2] = 4{,}3 \times 10^{-3}$ *M*, $[I_2] = 4{,}3 \times 10^{-3}$ *M*. **14.10** $[Br_2] = 0{,}065$ *M*, [Br] = $8{,}4 \times 10^{-3}$ *M*. **14.11** $Q_P = 4 \times 10^5$: a reação global se deslocará predominantemente da direita para a esquerda. **14.12** Da esquerda para a direita. **14.13** O equilíbrio se deslocará: (a) da esquerda para a direita; (b) da esquerda para a direita; e (c) da direita para a esquerda; (d) Um catalisador não terá efeito no equilíbrio.

# 15 Ácidos e bases

Muitos dos ácidos orgânicos são originários do reino vegetal. O limão, a laranja e o tomate contêm ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C ($C_6H_8O_6$), e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$); o ruibarbo e o espinafre contêm ácido oxálico ($H_2C_2O_4$).



## Neste capítulo

- Começamos revendo e ampliando as definições de Brønsted de ácidos e de bases (no Capítulo 4) em termos de pares ácido-base conjugados. (15.1)
- Em seguida vamos examinar as propriedades ácido-base da água e definir a constante do produto iônico para a autoionização da água produzir íons $H^+$ e $OH^-$. (15.2)
- Definimos pH como uma medida de acidez e apresentamos a escala pOH. Vemos que a acidez de uma solução depende das concentrações relativas dos íons $H^+$ e $OH^-$. (15.3)
- Os ácidos e as bases podem ser classificados como fortes ou fracos, dependendo do seu grau de ionização na solução. (15.4)
- Vamos aprender a calcular o pH de uma solução de um ácido fraco a partir da sua concentração e da constante de ionização e a fazer cálculos semelhantes para bases fracas. (15.5 e 15.6)
- Vamos derivar uma relação importante entre o ácido e as constantes de ionização básicas de um par conjugado. (15.7)
- Depois vamos estudar os ácidos dipróticos e polipróticos. (15.8)
- Continuamos analisando a relação entre a força do ácido e a estrutura molecular. (15.9)
- As reações entre os sais e a água podem ser estudadas em termos da ionização dos ácidos e das bases dos cátions e dos ânions que compõem o sal. (15.10)
- Os óxidos e os hidróxidos podem ser classificados como ácidos, básicos e anfóteros. (15.11)
- Concluímos o capítulo com a análise dos ácidos e das bases de Lewis. Um ácido de Lewis é um receptor de elétrons e uma base de Lewis é uma doadora de elétrons. (15.12)

Alguns dos processos mais importantes nos sistemas químicos e biológicos são as reações ácido-base em soluções aquosas. Neste primeiro de dois capítulos sobre as propriedades de ácidos e bases, estudaremos as definições de ácidos e bases, a escala de pH, a ionização de ácidos fracos e bases fracas e a relação entre a força de um ácido e a sua estrutura molecular. Também vamos analisar óxidos que podem atuar como ácidos e bases.

## 15.1 Ácidos e bases de Brønsted

No Capítulo 4 definimos um ácido de Brønsted como uma substância capaz de ceder um próton, e uma base de Brønsted como uma substância capaz de aceitar um próton. Estas definições são geralmente apropriadas para uma discussão das propriedades e reações de ácidos e bases.

O conceito de ***par ácido-base conjugado***, isto é, *um ácido e a sua base conjugada ou uma base e o seu ácido conjugado*, é uma extensão da definição de ácidos e bases de Brønsted.

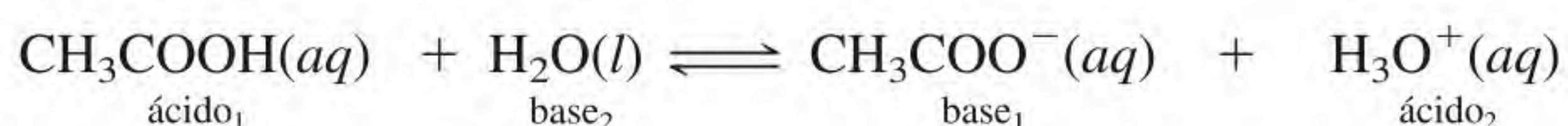
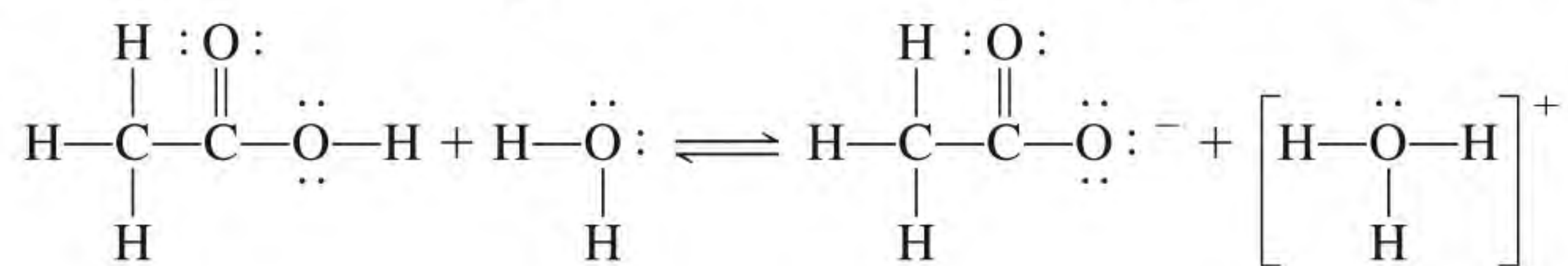
Conjugado significa "juntos".

Cada ácido de Brønsted tem uma base conjugada e cada base de Brønsted tem um ácido conjugado. Por exemplo, o íon cloreto ($Cl^-$) é a base conjugada formada a partir do ácido HCl, e $H_2O$ é a base conjugada do ácido $H_3O^+$ (íon hidrônio).

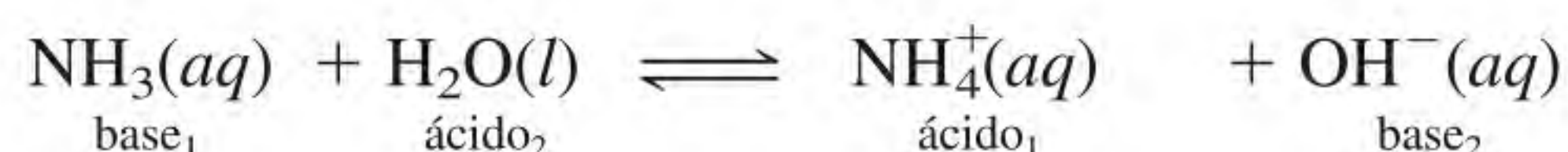
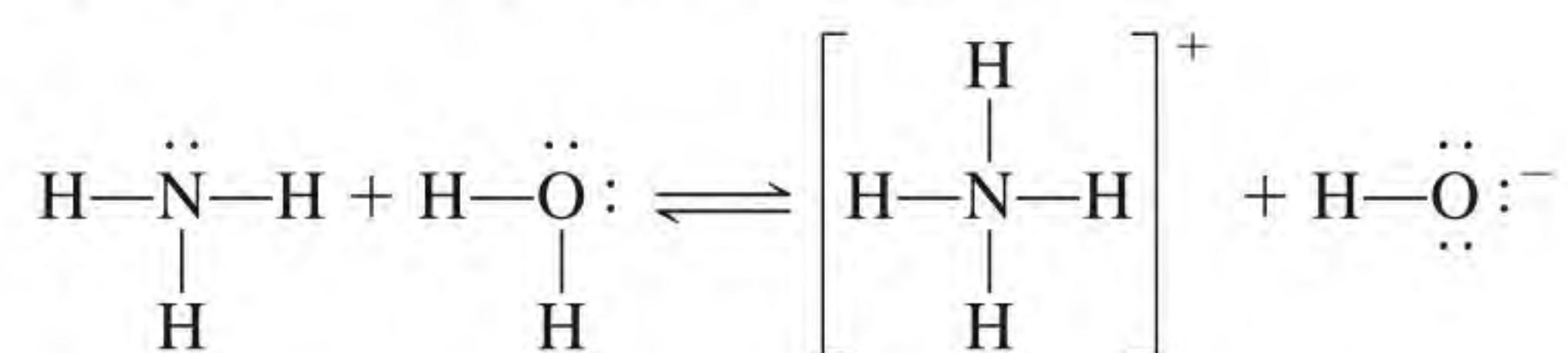
Mapa de potencial eletrostático do íon hidrônio. O próton está sempre associado a moléculas de água em solução aquosa. O íon $H_3O^+$ é a fórmula mais simples de um próton hidratado.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Da mesma forma, a ionização do ácido acético pode ser representada por:

$$\underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH(aq)} + \underset{\text{base}_2}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{CH_3COO^-(aq)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+(aq)}$$

Os índices 1 e 2 designam os dois pares ácido-base conjugados. Assim, o íon acetato ($CH_3COO^-$) é a base conjugada de $CH_3COOH$. Tanto a ionização do HCl (ver Seção 4.3) quanto a ionização de $CH_3COOH$ são exemplos de reações ácido-base de Brønsted.

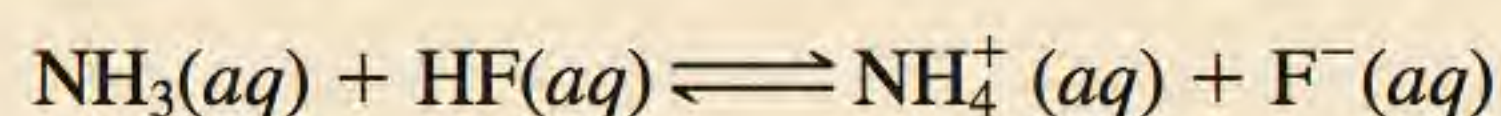
A definição de Brønsted também permite classificar a amônia como uma base devido à sua capacidade de aceitar um próton:

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3(aq)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{base}_2}{OH^-(aq)}$$

Neste caso, $NH_4^+$ é o ácido conjugado da base $NH_3$ e o íon hidróxido $OH^-$ é a base conjugada do ácido $H_2O$. Note que o átomo da base de Brønsted que aceita o próton deve ter um par de elétrons isolado.

No Exemplo 15.1 identificamos os pares conjugados em uma reação ácido-base.

### Exemplo 15.1

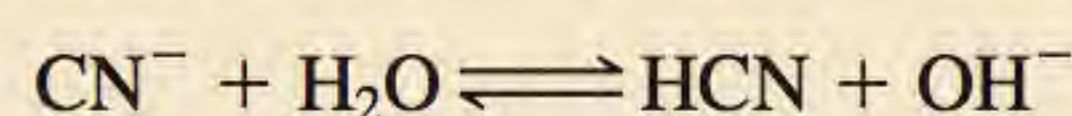
Identifique os pares ácido-base conjugados na reação entre a amônia e o ácido fluorídrico em solução aquosa

$$NH_3(aq) + HF(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + F^-(aq)$$

***Estratégia*** Lembre-se de que uma base conjugada tem sempre um átomo de H a menos e uma carga negativa a mais (ou uma carga positiva a menos) do que a fórmula do ácido correspondente.

***Resolução*** $NH_3$ tem um átomo de H a menos e uma carga positiva a menos que $NH_4^+$. $F^-$ tem um átomo de H a menos e uma carga negativa a mais do que HF. Portanto, os pares ácido-base conjugados são (1) $NH_4^+$ e $NH_3$ e (2) HF e $F^-$.

Problema semelhante: 15.5.

***Exercício*** Identifique os pares ácido-base conjugados da reação:

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

### Revisão de conceitos

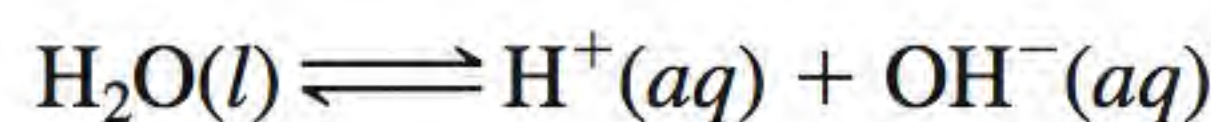
Qual dos seguintes pares não é um par ácido-base conjugado?
(a) $HNO_2-NO_2^-$, (b) $H_2CO_3-CO_3^{2-}$, (c) $CH_3NH_3^+-CH_3NH_2$.

É aceitável representar o próton em solução aquosa tanto por $H^+$ quanto por $H_3O^+$. A fórmula $H^+$ é mais simples em cálculos que envolvem concentrações do íon hidrogênio e constantes de equilíbrio, enquanto $H_3O^+$ é mais útil ao discutir as propriedades ácido-base de Brønsted.

## 15.2 Propriedades ácido-base da água

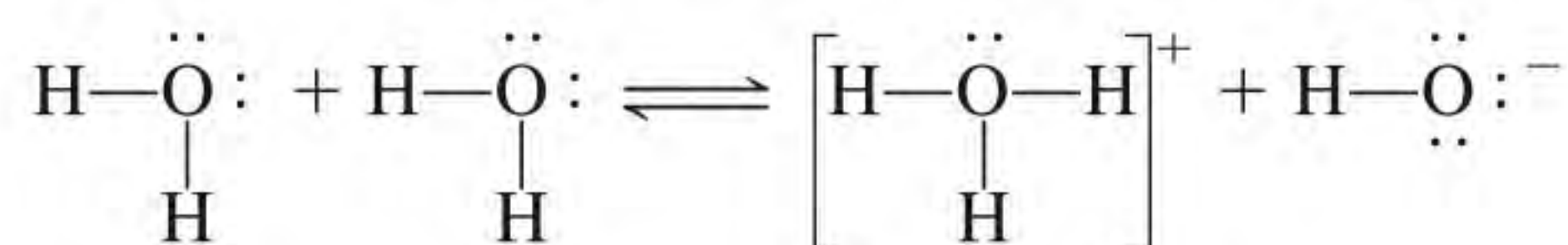
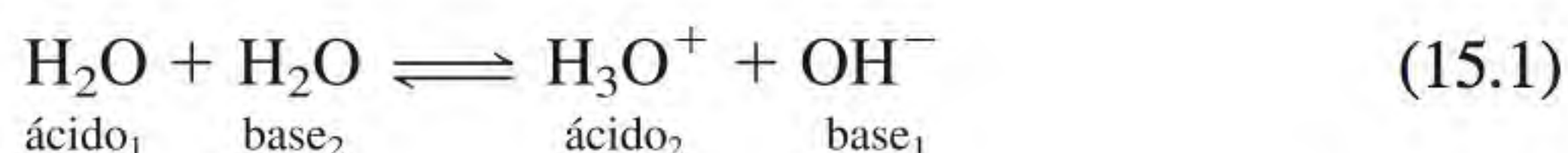
A água, como sabemos, é um solvente único. Uma das suas propriedades especiais é a sua capacidade de atuar quer como ácido, quer como base. A água atua como base em reações com ácidos, como HCl e $CH_3COOH$, e atua como ácido em reações com bases, como $NH_3$. A água é um eletrólito muito fraco e, portanto, um fraco condutor de eletricidade, mas sofre ionização embora em menor grau:

A água da torneira e a água de fontes subterrâneas conduzem eletricidade porque contêm muitos íons dissolvidos.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Esta reação algumas vezes é chamada de *autoionização* da água. Para descrever as propriedades de autoionização da água na estrutura de Brønsted, exprimimos a sua autoionização como segue (também representada na Figura 15.1):

$$\text{H}-\ddot{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{O}}}: + \text{H}-\ddot{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{O}}}: \rightleftharpoons \left[\text{H}-\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\ddot{\text{O}}}-\text{H}\right]^+ + \text{H}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:^-$$

ou

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2O} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{base}_1}{OH^-} \qquad (15.1)$$

Os pares ácido-base conjugados são (1) $H_2O$ (ácido) e $OH^-$ (base) e (2) $H_3O^+$ (ácido) e $H_2O$ (base).

### Produto iônico da água

Lembre-se de que, em água pura, $[H_2O]$ = 55,5 *M* (ver p. 585).

No estudo das reações ácido-base, a concentração do íon hidrogênio é fundamental; o seu valor indica a acidez ou basicidade de uma solução. Uma vez que

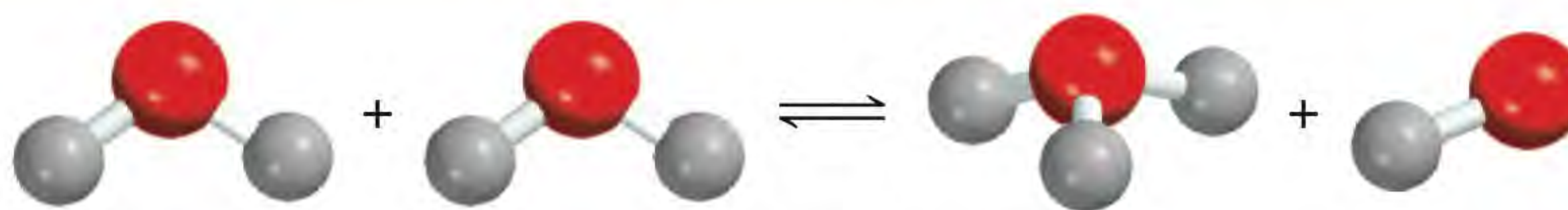



Figura 15.1 Reação entre duas moléculas de água para formar íons hidrônio e hidróxido.

apenas uma pequena fração das moléculas de água está ionizada, a concentração da água, $[H_2O]$, permanece praticamente inalterada. Portanto, a constante de equilíbrio para a autoionização da água, de acordo com a Equação (15.1), é:

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Uma vez que usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ indistintamente para representar o próton hidratado, a constante de equilíbrio também pode ser expressa como

$$K_c = [H^+][OH^-]$$

Para indicar que a constante de equilíbrio se refere à autoionização da água, substituímos $K_c$ por $K_w$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \qquad (15.2)$$

onde $K_w$ é a ***constante do produto iônico***, que é *o produto das concentrações molares dos íons $H^+$ e $OH^-$ a uma dada temperatura.*

Em água pura a 25°C, as concentrações de $H^+$ e $OH^-$ são iguais e têm os valores $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$ e $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$. Assim, da Equação (15.2), a 25°C

$$K_w = (1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Se você pudesse separar e examinar ao acaso 10 partículas ($H_2O$, $H^+$ ou $OH^-$) por segundo de um litro de água, em média você levaria dois anos, trabalhando sem parar, para encontrar um íon $H^+$!

Quer se trate de água pura ou de uma solução aquosa de uma espécie dissolvida, observa-se *sempre* a seguinte relação, a 25°C:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (15.3)$$

Sempre que $[H^+] = [OH^-]$, diz-se que a solução aquosa é neutra. Em uma solução ácida, há excesso de íons $H^+$ e $[H^+] > [OH^-]$. Em uma solução básica, há excesso de íons hidróxido, portanto, $[H^+] < [OH^-]$. Na prática, podemos mudar a concentração tanto dos íons $H^+$ como de $OH^-$ em solução, mas não podemos mudar ambos independentemente. Se ajustarmos a solução de modo que $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-6}\,M$, a concentração de $OH^-$ *tem de* mudar para

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-6}} = 1{,}0 \times 10^{-8}\,M$$

No Exemplo 15.2 há uma aplicação da Equação (15.3).

## Exemplo 15.2

A concentração de íons $OH^-$ em uma certa solução de amônia de limpeza doméstica é 0,0025 *M*. Calcule a concentração de íons $H^+$.

***Estratégia*** É dada a concentração de íons $OH^-$ e pede-se para calcular $[H^+]$. A relação entre $[H^+]$ e $[OH^-]$ na água ou em uma solução aquosa é dada pelo produto iônico da água, $K_w$ [Equação (15.3)].

(*Continua*)

(*Continuação*)

***Resolução*** Rearranjando a Equação (15.3), escrevemos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0025} = 4,0 \times 10^{-12}\,M$$

***Verificação*** Uma vez que $[H^+] < [OH^-]$, a solução é básica, conforme esperado a partir da discussão anterior sobre a reação da amônia com água.

**Problemas semelhantes 15.15, 15.16.**

***Exercício*** Calcule a concentração de íons $OH^-$ em uma solução de HCl cuja concentração do íon hidrogênio é 1,3 *M*.

## 15.3 pH – uma medida de acidez

Uma vez que as concentrações de $H^+$ e $OH^-$ em soluções aquosas são frequentemente números muito pequenos e, portanto, inconvenientes de lidar, Soren Sorensen,[1] em 1909, propôs uma medida mais prática, chamada de pH. O ***pH*** de uma solução é definido *como o logaritmo da concentração do íon hidrogênio (em mol/L), com sinal negativo:*

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{ou} \quad pH = -\log [H^+] \tag{15.4}$$

**O pH de soluções ácidas concentradas pode ser negativo. Por exemplo, o pH de uma solução de HCl 2,0 *M* é −0,30.**

Não se esqueça de que a Equação (15.4) é apenas uma definição concebida a fim de fornecer números convenientes para trabalhar. O logaritmo com sinal negativo dá um número positivo para o pH que, de outro modo, seria negativo devido ao baixo valor de $[H^+]$. Além disso, o termo $[H^+]$ na Equação (15.4) diz respeito apenas à *parte numérica* da expressão para a concentração do íon hidrogênio, visto que não se pode aplicar logaritmos a unidades. Assim, tal como a constante de equilíbrio, o pH de uma solução é uma quantidade adimensional.

Uma vez que o pH é simplesmente um modo de exprimir a concentração hidrogeniônica, as soluções ácidas e básicas a 25°C podem ser distinguidas pelos seus valores de pH como segue:

Soluções ácidas: $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}\,M$, pH $< 7,00$
Soluções básicas: $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7}\,M$, pH $> 7,00$
Soluções neutras: $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7}\,M$, pH $= 7,00$

Note que o pH aumenta quando $[H^+]$ diminui.

Por vezes podem dar o valor do pH de uma solução e pedirem para calcular a concentração de íons $H^+$. Neste caso, precisamos aplicar o antilogaritmo da Equação (15.4) da seguinte maneira:

$$[H^3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{ou} \quad [H^+] = 10^{-pH} \tag{15.5}$$

Note que a definição de pH recém-apresentada e todos os cálculos que envolvem concentrações de soluções (expressos como molaridades ou molalidades) discutidos nos capítulos anteriores estão sujeitos a erro porque pressupomos comportamento ideal. Na realidade, a formação de pares de íons e outros tipos de interações intermoleculares podem afetar as concentrações reais das espécies em

[1] Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Bioquímico dinamarquês. Sorensen escreveu o símbolo originalmente como $p_H$ e designou p como o "expoente do íon hidrogênio" (*Wasserstoffionexponent*); é a letra inicial de *Potenz* (alemão), *puissance* (francês), *power* (inglês) e *potência* (português). Hoje escreve-se o símbolo como pH.

**Figura 15.2** Em laboratório, é muito comum usar um aparelho medidor de pH (pHmetro) para avaliar o pH de uma solução. Embora muitos aparelhos medidores de pH tenham escalas com valores de 1 a 14, o valor do pH na verdade pode ser menor que 1 e maior que 14.

solução. A situação é análoga à da relação entre o comportamento dos gases ideais e dos gases reais discutida no Capítulo 5. Dependendo da temperatura, do volume e da quantidade e do tipo de gás presente, a pressão medida do gás pode diferir da calculada usando a equação dos gases ideais. Da mesma forma, a concentração real ou "efetiva" de um soluto pode não ser a que pensávamos que deveria ser, tendo em conta a quantidade de substância originalmente dissolvida em solução. Assim como temos a equação de van der Waals e outras equações para ajustar as discrepâncias entre a equação de um gás ideal e o comportamento dos gases não ideais, também podemos dar conta do comportamento não ideal em solução.

Uma das formas é substituir o termo concentração por *atividade*, que é a concentração efetiva. Estritamente, então o pH da solução deve ser definido como

$$\mathrm{pH} = -\log a_{\mathrm{H}^+} \tag{15.6}$$

onde $a_{\mathrm{H}^+}$ é a atividade do íon $H^+$. Conforme mencionado no Capítulo 14 (ver p. 629), em uma solução ideal, a atividade é numericamente igual à concentração. Nas soluções reais, a atividade difere em geral da concentração e, por vezes, consideravelmente. Sabendo a concentração do soluto, há formas confiáveis baseadas na termodinâmica para estimar a sua atividade, mas seus detalhes estão além do âmbito desta obra. Não se esqueça, portanto, de que, com a exceção das soluções diluídas, a medição do pH em geral não coincide com os resultados dos cálculos da Equação (15.4) porque a concentração do íon $H^+$ em molaridade não é numericamente igual ao valor da sua atividade. Apesar de continuarmos a utilizar a concentração, é importante saber que este enfoque dá apenas uma aproximação dos processos químicos que realmente ocorrem em solução.

Em laboratório, o pH de uma solução é medido com um aparelho medidor de pH ou pHmetro (Figura 15.2). Na Tabela 15.1 estão indicados os valores de pH de alguns fluidos comuns. Conforme se pode observar, o pH dos fluidos do corpo varia muito, dependendo da localização e função. O valor baixo do pH (elevada acidez) do suco gástrico facilita a digestão, enquanto é necessário um valor mais elevado no sangue para o transporte de oxigênio. Estas ações dependentes do pH serão ilustradas nos textos *Química em Ação* neste capítulo e no Capítulo 16.

Uma escala de pOH análoga à de pH é feita ao usar o logaritmo da concentração de uma solução de íon hidróxido com o sinal negativo. Portanto, definimos pOH como

$$\mathrm{pOH} = -\log\,[\mathrm{OH}^-] \tag{15.7}$$

Se o valor pOH de uma solução for dado e pede-se o cálculo da concentração de íons $OH^-$, aplicamos o antilogaritmo da Equação (15.7) da seguinte forma

$$[\mathrm{OH}^-] = 10^{-\mathrm{pOH}} \tag{15.8}$$

**Tabela 15.1** Valores de pH de alguns fluidos comuns

| Amostra | Valor do pH |
|---|---|
| Suco gástrico no estômago | 1,0-2,0 |
| Suco de limão | 2,4 |
| Vinagre | 3,0 |
| Suco de toranja | 3,2 |
| Suco de laranja | 3,5 |
| Urina | 4,8-7,5 |
| Água exposta ao ar* | 5,5 |
| Saliva | 6,4-6,9 |
| Leite | 6,5 |
| Água pura | 7,0 |
| Sangue | 7,35-7,45 |
| Lágrimas | 7,4 |
| Leite de magnésia | 10,6 |
| Amônia de limpeza doméstica | 11,5 |

* Água exposta ao ar durante um longo período de tempo absorve $CO_2$ atmosférico formando ácido carbônico, $H_2CO_3$.

Consideremos outra vez a constante do produto iônico da água, a 25°C:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Aplicando logaritmos e multiplicando por $-1$ ambos os lados, obtemos

$$-(\log [H^+] + \log [OH^-]) = -\log (1{,}0 \times 10^{-14})$$
$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14{,}00$$

Das definições de pH e pOH, obtemos

$$pH + pOH = 14{,}00 \quad (15.9)$$

A Equação (15.9) proporciona outra maneira de exprimir a relação entre a concentração do íon $H^+$ e a concentração do íon $OH^-$.

Os Exemplos 15.3, 15.4 e 15.5 ilustram cálculos que envolvem pH.

## Exemplo 15.3

A concentração de íons $H^+$ em uma garrafa de vinho de mesa era $3{,}2 \times 10^{-4}$ *M* logo depois de remover a rolha. Somente metade do vinho foi consumida. A outra metade, depois de ter sido guardada em contato com o ar durante um mês, tinha uma concentração de íon hidrogênio igual a $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M*. Calcule o pH do vinho nestas duas ocasiões.

***Estratégia*** É dada a concentração do íon $H^+$ e pede-se para calcular o pH da solução. Qual é a definição de pH?

***Resolução*** De acordo com a Equação (15.4), $pH = -\log [H^+]$. Quando a garrafa foi aberta, $[H^+] = 3{,}2 \times 10^{-4}$, que substituímos na Equação (15.4)

$$pH = -\log [H^+]$$
$$= -\log (3{,}2 \times 10^{-4}) = 3{,}49$$

Na segunda ocasião, $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ *M*, de modo que

$$pH = -\log (1{,}0 \times 10^{-3}) = 3{,}00$$

Em cada caso, o pH só tem dois algarismos significativos. Os dois dígitos à direita da casa decimal em 3,49 indicam que há dois algarismos significativos no número original (ver Apêndice 4).

***Comentário*** O aumento da concentração hidrogeniônica (ou diminuição do pH) é principalmente resultado da conversão de parte do álcool (etanol) em ácido acético, reação que ocorre na presença de oxigênio.

***Exercício*** O ácido nítrico ($HNO_3$) é usado na produção de fertilizantes, corantes, fármacos e explosivos. Calcule o pH de uma solução de $HNO_3$ que tem uma concentração de íon hidrogênio 0,76 *M*.

Problemas semelhantes: 15.17, 15.18.

## Exemplo 15.4

O pH da água da chuva recolhida em uma certa região do Nordeste dos Estados Unidos em um dado dia era 4,82. Calcule a concentração do íon $H^+$ da água da chuva.

***Estratégia*** Aqui é dado o pH de uma solução e pede-se para calcular $[H^+]$. Uma vez que o pH é definido como $pH = -\log [H^+]$, obtemos $[H^+]$ pelo antilogaritmo do pH; isto é, $[H^+] = 10^{-pH}$, conforme mostrado na Equação (15.5).

***Resolução*** Da Equação (15.4)

$$pH = -\log [H^+] = 4{,}82$$

Então,

$$\log [H^+] = -4{,}82$$

Para calcular $[H^+]$, temos que aplicar o antilogaritmo a $-4{,}82$

$$[H^+] = 10^{-4{,}82} = 1{,}5 \times 10^{-5}\ M$$

As calculadoras científicas têm uma função "antilog" que algumas vezes é indicada por INV log ou $10^x$.

***Verificação*** Como o pH está entre 4 e 5, podemos esperar que $[H^+]$ esteja entre $1 \times 10^{-4}\ M$ e $1 \times 10^{-5}\ M$. Portanto, a resposta é razoável.

Problema semelhante: 15.19.

***Exercício*** O pH de um suco de laranja é 3,33. Calcule a concentração do íon $H^+$.

## Exemplo 15.5

Em uma solução de NaOH, $[OH^-]$ é $2{,}9 \times 10^{-4}\ M$. Calcule o pH da solução.

***Estratégia*** A resolução deste problema tem duas etapas. Primeiro calculamos o pOH usando a Equação (15.7). Depois, usamos a Equação (15.9) para calcular o pH da solução.

***Resolução*** Usamos a Equação (15.7):

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-] \\ &= -\log (2{,}9 \times 10^{-4}) \\ &= 3{,}54 \end{aligned}$$

Agora usamos a Equação (15.9):

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14{,}00 \\ pH &= 14{,}00 - pOH \\ &= 14{,}00 - 3{,}54 = 10{,}46 \end{aligned}$$

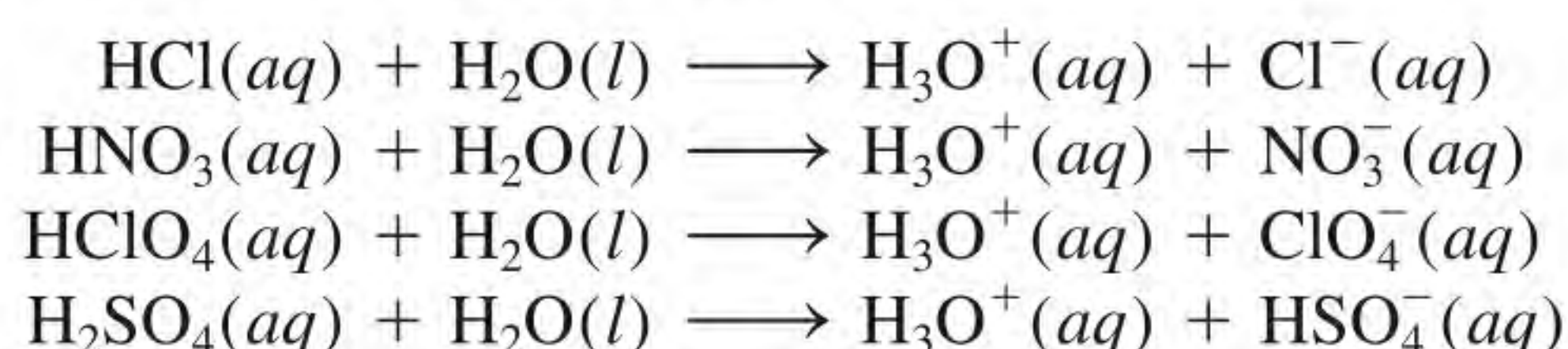
Alternativamente, podemos usar a constante do produto iônico da água, $K_w = [H^+][OH^-]$ para calcular $[H^+]$. Tente fazê-lo.

***Verificação*** A resposta mostra que a solução é básica (pH > 7), o que está de acordo com uma solução de NaOH.

Problema semelhante: 15.18.

***Exercício*** A concentração de $OH^-$ de uma amostra de sangue é $2{,}5 \times 10^{-7}$ M. Qual é o pH do sangue?

# 15.4 Força de ácidos e de bases

***Ácidos fortes** são eletrólitos fortes que*, para efeitos práticos, *se consideram completamente ionizados em água* (Figura 15.3). A maioria dos ácidos fortes são ácidos inorgânicos: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico ($HNO_3$), ácido perclórico ($HClO_4$) e ácido sulfúrico ($H_2SO_4$):

Na realidade, não são conhecidos ácidos que se ionizam completamente em água.

Animação
A dissociação de ácidos fortes e fracos

$$\begin{aligned} HCl(aq) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \\ HNO_3(aq) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq) \\ HClO_4(aq) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(aq) + ClO_4^-(aq) \\ H_2SO_4(aq) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq) \end{aligned}$$

Antes da ionização
HCl
No equilíbrio
$H^+$ $Cl^-$

Antes da ionização
HF
No equilíbrio
HF $H^+$ $F^-$

$Cl^-$
HF
$F^-$
$H_2O$
$H_3O^+$

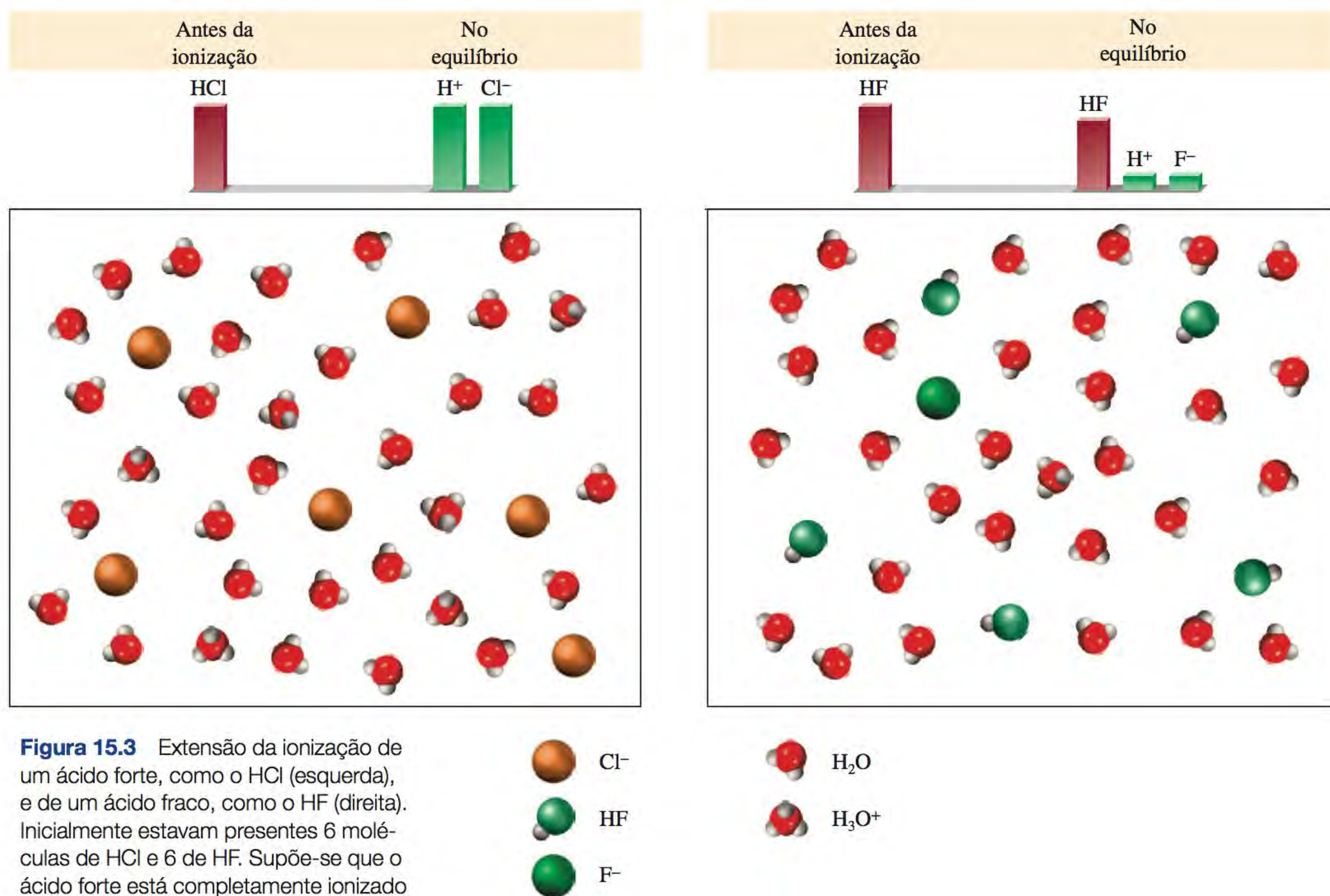



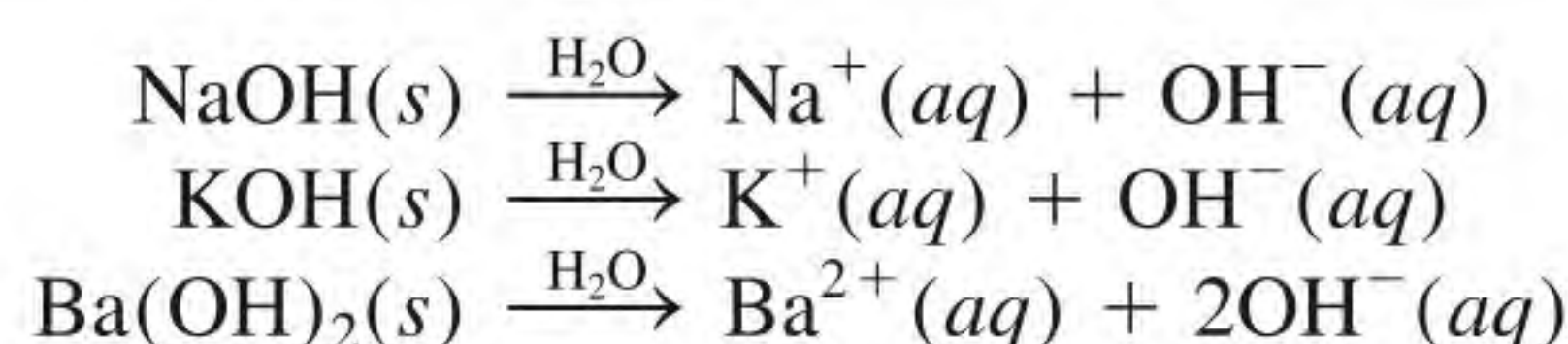
**Figura 15.3** Extensão da ionização de um ácido forte, como o HCl (esquerda), e de um ácido fraco, como o HF (direita). Inicialmente estavam presentes 6 moléculas de HCl e 6 de HF. Supõe-se que o ácido forte está completamente ionizado em solução. O próton existe em solução na forma de íon hidrônio ($H_3O^+$).

À mesma concentração, o zinco reage mais vigorosamente com um ácido forte, como HCl (esquerda), do que com um ácido fraco, como $CH_3COOH$ (direita), porque há mais íons $H^+$ na primeira solução.

Note que $H_2SO_4$ é um ácido diprótico; mostramos aqui apenas o primeiro passo da ionização. No equilíbrio, soluções de ácidos fortes não contêm moléculas de ácido não ionizadas.

A maior parte dos ácidos são ***ácidos fracos*** que, *em solução aquosa, estão parcialmente ionizados*. No equilíbrio, as soluções aquosas de ácidos fracos contêm uma mistura de moléculas do ácido não ionizadas, $H_3O^+$ e a base conjugada. O ácido fluorídrico (HF), o ácido acético ($CH_3COOH$) e o íon amônio ($NH_4^+$) são exemplos de ácidos fracos. A ionização limitada dos ácidos fracos está relacionada com a constante de equilíbrio de ionização que será abordada na próxima seção.

Tal como os ácidos fortes, as ***bases fortes*** *são eletrólitos fortes que se ionizam completamente em água*. Hidróxidos de metais alcalinos e de certos metais alcalino-terrosos são bases fortes. [Todos os hidróxidos de metais alcalinos são solúveis. Dos hidróxidos de metais alcalino-terrosos, $Be(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$ são insolúveis; $Ca(OH)_2$ e $Sr(OH)_2$ são ligeiramente solúveis; e $Ba(OH)_2$ é solúvel.] Alguns exemplos de bases fortes são:

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$KOH(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Estritamente, os hidróxidos destes metais não são bases de Brønsted porque não podem aceitar um próton. Contudo, o íon hidróxido ($OH^-$) formado quando eles se ionizam *é* uma base de Brønsted porque pode aceitar um próton:

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

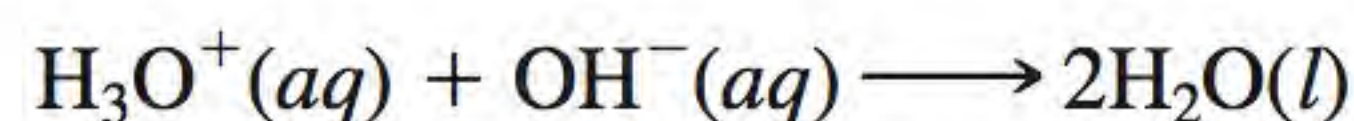
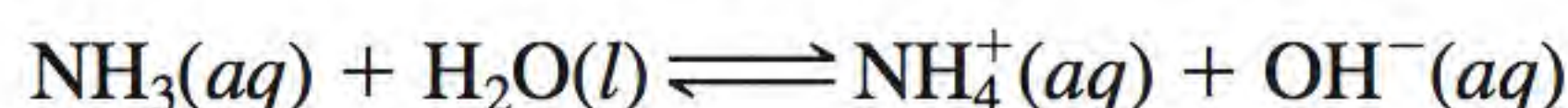



**Tabela 15.2** Forças relativas de pares ácido-base conjugados

| | | Ácido | Base conjugada | |
|---|---|---|---|---|
| Força do ácido aumenta ↑ | Ácidos fortes | $HClO_4$ (ácido perclórico) | $ClO_4^-$ (íon perclorato) | Força da base aumenta ↓ |
| | | HI (ácido iodídrico) | $I^-$ (íon iodeto) | |
| | | HBr (ácido bromídrico) | $Br^-$ (íon brometo) | |
| | | HCl (ácido clorídrico) | $Cl^-$ (íon cloreto) | |
| | | $H_2SO_4$ (ácido sulfúrico) | $HSO_4^-$ (íon hidrogenossulfato) | |
| | | $HNO_3$ (ácido nítrico) | $NO_3^-$ (íon nitrato) | |
| | | $H_3O^+$ (íon hidrônio) | $H_2O$ (água) | |
| | Ácidos fracos | $HSO_4^-$ (íon hidrogenossulfato) | $SO_4^{2-}$ (íon sulfato) | |
| | | HF (ácido fluorídrico) | $F^-$ (íon fluoreto) | |
| | | $HNO_2$ (ácido nitroso) | $NO_2^-$ (íon nitrito) | |
| | | HCOOH (ácido fórmico) | $HCOO^-$ (íon formiato) | |
| | | $CH_3COOH$ (ácido acético) | $CH_3COO^-$ (íon acetato) | |
| | | $NH_4^+$ (íon amônio) | $NH_3$ (amônia) | |
| | | HCN (ácido cianídrico) | $CN^-$ (íon cianeto) | |
| | | $H_2O$ (água) | $OH^-$ (íon hidróxido) | |
| | | $NH_3$ (amônia) | $NH_2^-$ (íon amida) | |

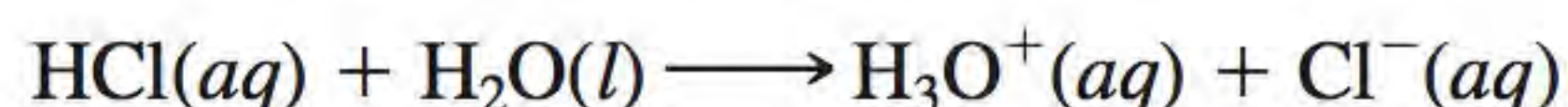
Assim, quando dizemos que NaOH ou qualquer outro hidróxido é uma base, estamos realmente nos referindo à espécie $OH^-$ derivada do hidróxido.

As ***bases fracas***, como os ácidos fracos, *são eletrólitos fracos*. A amônia é uma base fraca que ioniza-se muito pouco em água:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Repare que, ao contrário dos ácidos, $NH_3$ não doa um próton à água. Em vez disso, $NH_3$ comporta-se como uma base ao aceitar o próton da água para formar íons $NH_4^+$ e $OH^-$.

A Tabela 15.2 apresenta uma lista de alguns pares ácido-base conjugados importantes por ordem das suas forças relativas. Os pares ácido-base conjugados têm as seguintes propriedades:

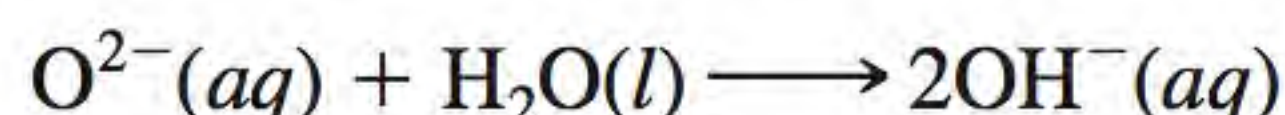
1. Se um ácido é forte, a sua base conjugada não tem força mensurável. Assim, o íon $Cl^-$, que é a base conjugada do ácido forte HCl, é uma base extremamente fraca.
2. $H_3O^+$ é o ácido mais forte que pode existir em solução aquosa. Ácidos mais fortes que $H_3O^+$ reagem com a água para formar $H_3O^+$ e as suas bases conjugadas. Assim, HCl, que é um ácido mais forte que $H_3O^+$, reage completamente com a água para produzir $H_3O^+$ e $Cl^-$:

   $$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

   Ácidos mais fracos que $H_3O^+$ reagem muito menos com a água, produzindo $H_3O^+$ e as suas bases conjugadas. Por exemplo, o seguinte equilíbrio está essencialmente deslocado para a esquerda:

   $$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

3. O íon $OH^-$ é a base mais forte que existe em solução aquosa. Bases mais fortes que $OH^-$ reagem com a água para produzir $OH^-$ e os seus ácidos

conjugados. Por exemplo, o íon óxido ($O^{2-}$) é uma base mais forte que $OH^-$, por isso reage com a água completamente como segue:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq)$$

Por esta razão, o íon óxido não existe em soluções aquosas.

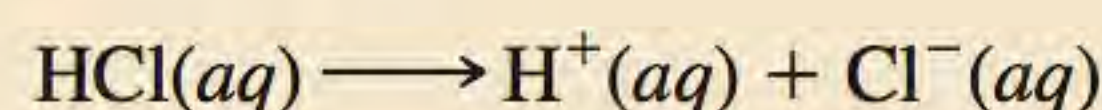
O Exemplo 15.6 apresenta cálculos do pH de uma solução que contém um ácido forte e de uma solução que contém uma base forte.

## Exemplo 15.6

Calcule o pH de (a) uma solução de HCl $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M* e (b) uma solução de $Ba(OH)_2$ 0,020 *M*.

***Estratégia*** Lembre-se de que HCl é um ácido forte e $Ba(OH)_2$ é uma base forte. Assim, estas espécies estão completamente ionizadas e nem HCl nem $Ba(OH)_2$ ficam em solução.

***Resolução*** (a) A ionização de HCl é

Lembre-se de que $H^+(aq)$ é o mesmo que $H_3O^+(aq)$.

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

As concentrações de todas as espécies (HCl, $H^+$ e $Cl^-$) antes e depois da ionização podem ser representadas por:

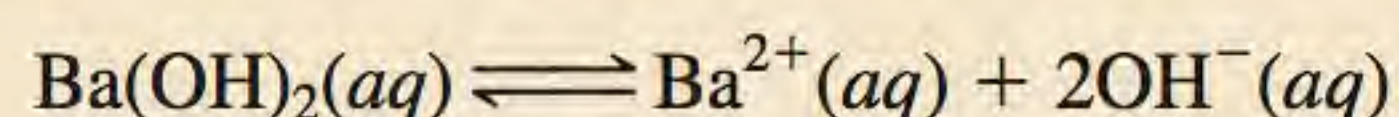
Usamos o método de ICE para resolver concentrações de equilíbrio, conforme mostrado na Seção 14.4 (p. 643).

| | $HCl(aq)$ | $\longrightarrow$ | $H^+(aq)$ | + | $Cl^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início (*M*): | $1{,}0 \times 10^{-3}$ | | 0,0 | | 0,0 |
| Variação (*M*): | $-1{,}0 \times 10^{-3}$ | | $+1{,}0 \times 10^{-3}$ | | $+1{,}0 \times 10^{-3}$ |
| Final (*M*): | 0,0 | | $1{,}0 \times 10^{-3}$ | | $1{,}0 \times 10^{-3}$ |

Uma variação positiva (+) representa um aumento e uma variação negativa (−) indica uma diminuição de concentração. Assim

$$[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,M$$
$$pH = -\log(1{,}0 \times 10^{-3})$$
$$= 3{,}00$$

(b) $Ba(OH)_2$ é uma base forte; cada unidade $Ba(OH)_2$ produz dois íons $OH^-$:

$$Ba(OH)_2(aq) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

As variações das concentrações de todas as espécies podem ser representadas como segue:

| | $Ba(OH)_2(aq)$ | $\longrightarrow$ | $Ba^{2+}(aq)$ | + | $2OH^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início (*M*): | 0,020 | | 0,00 | | 0,00 |
| Variação (*M*): | −0,020 | | +0,020 | | +2(0,020) |
| Final (*M*): | 0,00 | | 0,020 | | 0,040 |

Assim,

$$[OH^-] = 0{,}040\,M$$
$$pOH = -\log 0{,}040 = 1{,}40$$

Portanto, da Equação (15.8),

$$pH = 14{,}00 - pOH$$
$$= 14{,}00 - 1{,}40$$
$$= 12{,}60$$

***Verificação*** Note que tanto em (a) quanto em (b) desprezamos a contribuição da autoionização da água para $[H^+]$ e $[OH^-]$ porque $1{,}0 \times 10^{-7}$ é muito pequeno comparado com $1{,}0 \times 10^{-3}$ e 0,040 *M*.

***Exercício*** Calcule o pH de uma solução de $Ba(OH)_2$ $1{,}8 \times 10^{-2}$ *M*.

Problema semelhante: 15.18.

Se soubermos a força relativa de dois ácidos, podemos predizer a posição do equilíbrio entre um dos ácidos e a base conjugada do outro, conforme mostra o Exemplo 15.7.

## Exemplo 15.7

Indique a direção da seguinte reação em solução aquosa:

$$HNO_2(aq) + CN^-(aq) \rightleftharpoons HCN(aq) + NO_2^-(aq)$$

***Estratégia*** Trata-se de determinar se, no equilíbrio, a reação estará deslocada para a direita, favorecendo HCN e $NO_2^-$, ou para a esquerda, favorecendo $HNO_2$ e $CN^-$. Qual dos dois é o ácido mais forte e, portanto, o doador de prótons mais forte: $HNO_2$ ou HCN? Qual é a base mais forte e, portanto, um receptor de prótons mais forte: $CN^-$ ou $NO_2^-$ ? Lembre-se de que quanto mais forte for o ácido, mais fraca é a sua base conjugada.

***Resolução*** Na Tabela 15.2, vemos que $HNO_2$ é um ácido mais forte que HCN. Portanto, $CN^-$ é uma base mais forte que $NO_2^-$. A reação resultante ocorrerá da esquerda para a direita, como está escrita, porque $HNO_2$ é um melhor doador de prótons que HCN (e $CN^-$ é um melhor receptor de prótons que $NO_2^-$).

Problema semelhante: 15.37.

***Exercício*** Indique se a constante de equilíbrio para a seguinte reação é maior ou menor que 1:

$$CH_3COOH(aq) + HCOO^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + HCOOH(aq)$$

### Revisão de conceitos

(a) Coloque em ordem decrescente de concentração todas as espécies iônicas e moleculares das seguintes soluções ácidas: (i) $HNO_3$ e (ii) HF.

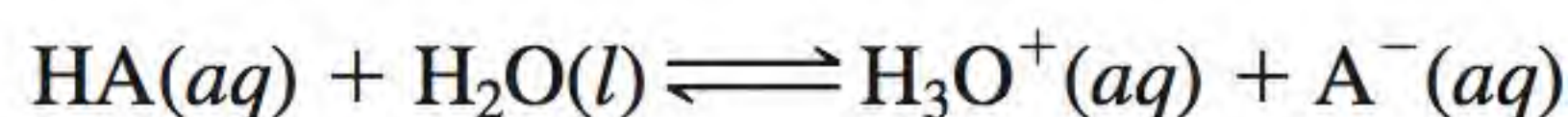
(b) Coloque em ordem decrescente de concentração todas as espécies iônicas e moleculares das seguintes soluções básicas: (i) $NH_3$ e (ii) KOH.

## 15.5 Ácidos fracos e constantes de ionização ácida

Como vimos, há relativamente poucos ácidos fortes. A grande maioria dos ácidos é fraca. Considere um ácido fraco monoprótico, HA. A sua ionização em água é representada por:

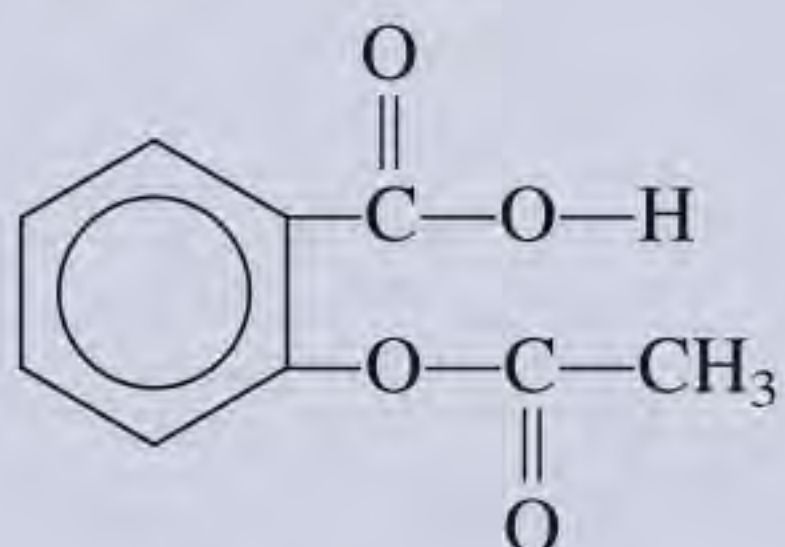
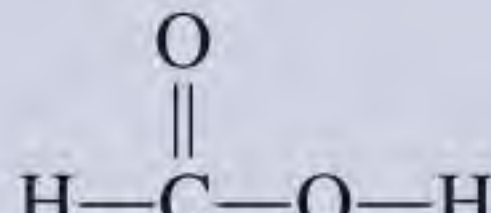
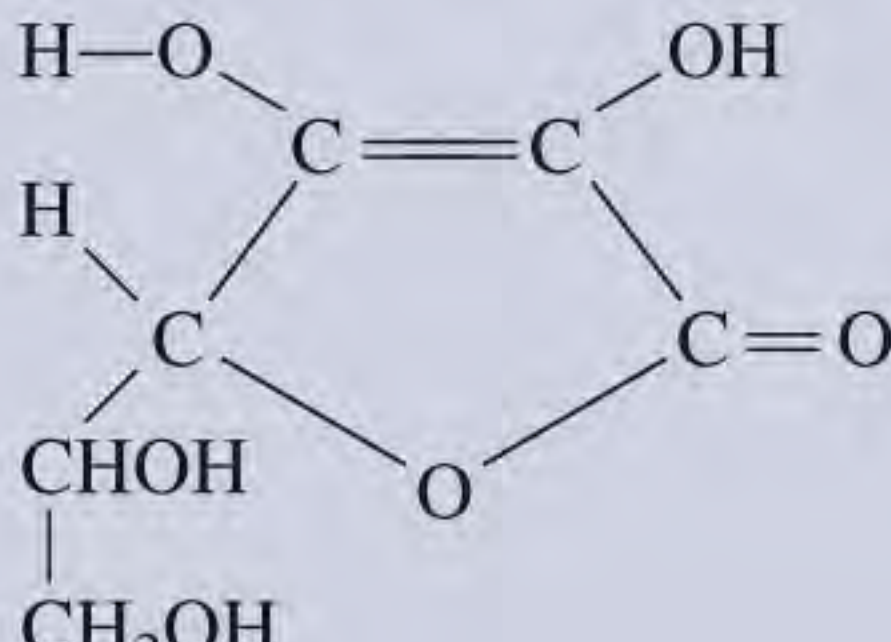
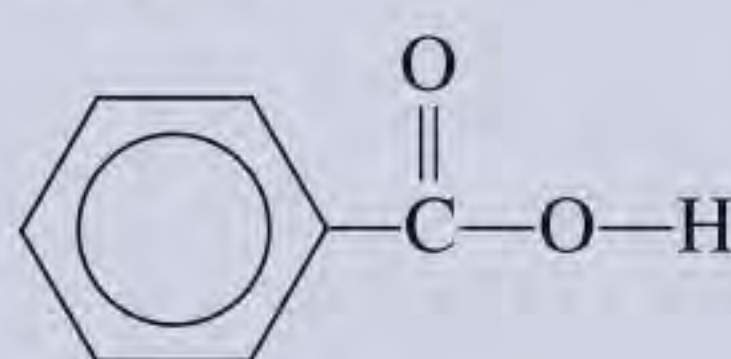
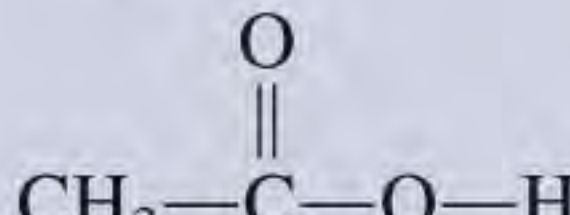
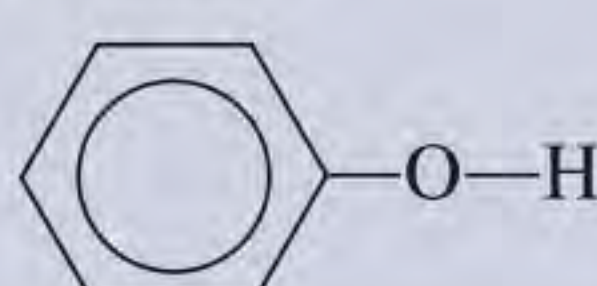
$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

ou simplesmente

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

A expressão de equilíbrio para esta ionização é

Todas as concentrações nesta equação são concentrações no equilíbrio.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (15.10)$$

Animação
Ionização ácida

onde $K_a$, a ***constante de ionização ácida***, é a *constante de equilíbrio para a ionização de um ácido*. A uma dada temperatura, a força do ácido HA é medida quantitativamente pelo valor de $K_a$. Quanto maior for o valor de $K_a$, mais forte é o ácido – isto é, maior a concentração dos íons $H^+$ no equilíbrio devido à sua ionização. Lembre-se, contudo, de que só aos ácidos fracos se associam valores de $K_a$.

Nas últimas páginas deste livro há o índice de todos os quadros e valores úteis.

A Tabela 15.3 apresenta uma lista de ácidos fracos e valores de $K_a$ correspondentes a 25°C em ordem decrescente de força ácida. Embora todos estes ácidos sejam fracos, há uma grande variação de força ácida dentro do grupo. Por exemplo, o $K_a$ do HF ($7{,}1 \times 10^{-4}$) é cerca de 1,5 milhão de vezes superior ao do HCN ($4{,}9 \times 10^{-10}$).

Geralmente, podemos calcular a concentração do íon hidrogênio ou o pH de uma solução ácida em equilíbrio pela concentração inicial do ácido e pelo seu valor de $K_a$.

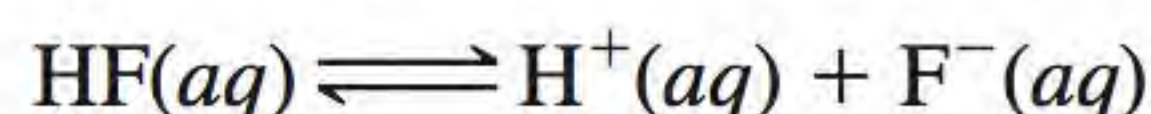
**Tabela 15.3** Constantes de ionização de alguns ácidos fracos e das suas bases conjugadas a 25°C

| Nome do ácido | Fórmula | Estrutura | $K_a$ | Base conjugada | $K_b$** |
|---|---|---|---|---|---|
| Ácido fluorídrico | HF | H—F | $7{,}1 \times 10^{-4}$ | $F^-$ | $1{,}4 \times 10^{-11}$ |
| Ácido nitroso | $HNO_2$ | O=N—O—H | $4{,}5 \times 10^{-4}$ | $NO_2^-$ | $2{,}2 \times 10^{-11}$ |
| Ácido acetilsalicílico (aspirina) | $C_9H_8O_4$ | $C_6H_4$(—C(=O)—O—H)(—O—C(=O)—$CH_3$) | $3{,}0 \times 10^{-4}$ | $C_9H_7O_4^-$ | $3{,}3 \times 10^{-11}$ |
| Ácido fórmico | HCOOH | H—C(=O)—O—H | $1{,}7 \times 10^{-4}$ | $HCOO^-$ | $5{,}9 \times 10^{-11}$ |
| Ácido ascórbico* | $C_6H_8O_6$ | H—O—C=C(—OH)—C(=O)—O—C(H)(—CHOH—$CH_2OH$) (anel) | $8{,}0 \times 10^{-5}$ | $C_6H_7O_6^-$ | $1{,}3 \times 10^{-10}$ |
| Ácido benzoico | $C_6H_5COOH$ | $C_6H_5$—C(=O)—O—H | $6{,}5 \times 10^{-5}$ | $C_6H_5COO^-$ | $1{,}5 \times 10^{-10}$ |
| Ácido acético | $CH_3COOH$ | $CH_3$—C(=O)—O—H | $1{,}8 \times 10^{-5}$ | $CH_3COO^-$ | $5{,}6 \times 10^{-10}$ |
| Ácido cianídrico | HCN | H—C≡N | $4{,}9 \times 10^{-10}$ | $CN^-$ | $2{,}0 \times 10^{-5}$ |
| Fenol | $C_6H_5OH$ | $C_6H_5$—O—H | $1{,}3 \times 10^{-10}$ | $C_6H_5O^-$ | $7{,}7 \times 10^{-5}$ |

* No ácido ascórbico é o grupo hidroxila superior esquerdo que está associado a esta constante de ionização.
** A constante de ionização básica *K*b é analisada na Seção 15.6.

Alternativamente, se soubermos o valor do pH de uma solução de um ácido fraco e a sua concentração inicial, conseguimos determinar o seu $K_a$. A abordagem básica para resolver estes problemas, que tratam de concentrações de equilíbrio, é a mesma que foi usada no Capítulo 14. Contudo, uma vez que a ionização ácida representa uma das principais formas de equilíbrio químico em solução aquosa, vamos desenvolver um processo sistemático para resolver este tipo de problema que também nos ajudará a entender a química envolvida.

Suponha que você tenha de calcular o pH de uma solução de HF 0,50 *M* a 25°C. A ionização de HF é dada por:

$$HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$$

A partir da Tabela 15.3, escrevemos:

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

O primeiro passo consiste em identificar todas as espécies presentes em solução que podem afetar o seu pH. Uma vez que os ácidos fracos se ionizam pouco, as espécies presentes em equilíbrio em maior quantidade são HF não ionizado e alguns íons $H^+$ e $F^-$. Outra espécie predominante é $H_2O$, mas o valor muito baixo de $K_w$ ($1{,}0 \times 10^{-14}$) significa que a água não contribui significativamente para a concentração do íon $H^+$. Portanto, a não ser que seja explicitamente dito, ignoraremos sempre os íons $H^+$ produzidos pela autoionização da água. Note que não precisamos nos preocupar com os íons $OH^-$ que também estão presentes em solução. A concentração de $OH^-$ pode ser determinada pela Equação (15.3) depois de calcularmos $[H^+]$.

Resumimos as variações nas concentrações de HF, $H^+$ e $F^-$ de acordo com as etapas apresentadas na página 643 como segue:

| | $HF(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $F^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início (*M*): | 0,50 | | 0,00 | | 0,00 |
| Variação (*M*): | $-x$ | | $+x$ | | $+x$ |
| Equilíbrio (*M*): | $0{,}50 - x$ | | $x$ | | $x$ |

As concentrações de HF, $H^+$ e $F^-$ no equilíbrio, expressas em termos da incógnita $x$, são substituídas na expressão da constante de ionização para dar

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0{,}50 - x} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

Rearranjando esta expressão, escrevemos

$$x^2 + 7{,}1 \times 10^{-4}x - 3{,}6 \times 10^{-4} = 0$$

Trata-se de uma equação de segundo grau que pode ser resolvida usando a fórmula quadrática (ver Apêndice 4). Ou podemos usar um atalho para obter $x$. Uma vez que HF é um ácido fraco e os ácidos fracos se ionizam muito pouco, prevemos que $x$ deve ser pequeno comparado com 0,50. Portanto, fazemos a aproximação

$$0{,}50 - x \approx 0{,}50$$

Agora, a expressão da constante de ionização fica

$$\frac{x^2}{0{,}50 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}50} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

O sinal ≈ significa "aproximadamente igual a". Uma analogia da aproximação é um caminhão carregado de carvão. Perder alguns pedaços de carvão durante a viagem não variará apreciavelmente a massa global do carregamento.

Rearranjando, obtemos

$$x^2 = (0{,}50)(7{,}1 \times 10^{-4}) = 3{,}55 \times 10^{-4}$$
$$x = \sqrt{3{,}55 \times 10^{-4}} = 0{,}019\ M$$

Assim, obtivemos $x$ sem ter usado a equação de segundo grau. No equilíbrio, temos:

$$[HF] = (0{,}50 - 0{,}019)\ M = 0{,}48\ M$$
$$[H^+] = 0{,}019\ M$$
$$[F^-] = 0{,}019\ M$$

e o pH da solução é

$$pH = -\log(0{,}019) = 1{,}72$$

Até que ponto é válida esta aproximação? Uma vez que os valores de $K_a$ para ácidos fracos são geralmente conhecidos com um rigor de ±5%, é razoável considerar que $x$ seja menos que 5% de 0,50, o número ao qual é subtraído. Em outras palavras, a aproximação é válida se a seguinte expressão for igual ou menor que 5%:

$$\frac{0{,}019\ M}{0{,}50\ M} \times 100\% = 3{,}8\%$$

Portanto, a aproximação que fizemos é aceitável.

Consideremos agora uma situação diferente. Se a concentração inicial de HF for 0,050 $M$ e usarmos o processo anterior para resolver $x$, obteríamos $6{,}0 \times 10^{-3}\ M$. Entretanto, o seguinte teste mostra que esta resposta não é uma aproximação válida porque é maior do que 5% de 0,050 $M$:

$$\frac{6{,}0 \times 10^{-3}\ M}{0{,}050\ M} \times 100\% = 12\%$$

Neste caso, podemos obter um valor acurado para $x$ resolvendo a equação de segundo grau.

## Equação de segundo grau

Começamos escrevendo a expressão da ionização em termos da incógnita $x$:

$$\frac{x^2}{0{,}050 - x} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$
$$x^2 + 7{,}1 \times 10^{-4}x - 3{,}6 \times 10^{-5} = 0$$

Esta expressão é uma equação quadrática $ax^2 + bx + c = 0$. Usando a fórmula para essa equação, escrevemos

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$= \frac{-7{,}1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7{,}1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3{,}6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$
$$= \frac{-7{,}1 \times 10^{-4} \pm 0{,}012}{2}$$
$$= 5{,}6 \times 10^{-3}\ M \quad \text{ou} \quad -6{,}4 \times 10^{-3}\ M$$

A segunda solução ($x = -6{,}4 \times 10^{-3}\ M$) é fisicamente impossível porque a concentração de íons produzidos por ionização não pode ser negativa. Escolhendo $x = 5{,}6 \times 10^{-3}\ M$, podemos resolver [HF], $[H^+]$ e $[F^-]$:

$$[\text{HF}] = (0{,}050 - 5{,}6 \times 10^{-3})\ M = 0{,}044\ M$$
$$[\text{H}^+] = 5{,}6 \times 10^{-3}\ M$$
$$[\text{F}^-] = 5{,}6 \times 10^{-3}\ M$$

O pH da solução, então, é

$$\text{pH} = -\log(5{,}6 \times 10^{-3}) = 2{,}25$$

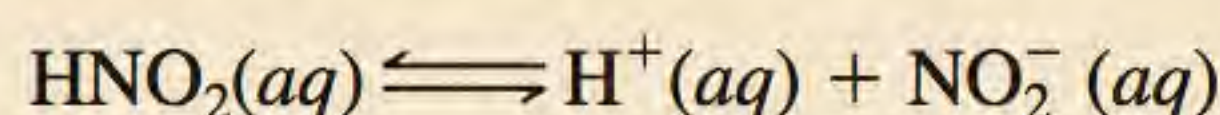
Em resumo, as principais etapas para resolver problemas de ionização de ácidos fracos são:

1. Identificar as espécies em maior quantidade que podem afetar o pH da solução. Na maioria dos casos podemos ignorar a ionização da água. Omitimos o íon hidróxido porque a sua concentração é determinada pela do íon $H^+$.
2. Representar as concentrações de equilíbrio destas espécies em termos da concentração inicial do ácido e de uma só incógnita $x$, que indica a variação de concentração.
3. Escrever a constante de ionização ácida ($K_a$) em termos das concentrações de equilíbrio de $H^+$, da base conjugada, e do ácido associado. Resolver primeiro $x$ pelo método aproximado. Se a aproximação não for válida, usar a equação de segundo grau ou o método das aproximações sucessivas para resolver $x$.
4. Tendo obtido $x$, calcular as concentrações de equilíbrio de todas as espécies e/ou o pH da solução.

O Exemplo 15.8 ilustra este procedimento.

## Exemplo 15.8

Calcule o pH de uma solução de ácido nitroso ($HNO_2$) 0,036 *M*.

$$\text{HNO}_2(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq)$$

***Estratégia*** Recorde-se de que um ácido fraco se ioniza parcialmente em água. É dada a concentração inicial de um ácido fraco e pede-se para calcular o pH da solução em equilíbrio. Fazemos um esquema para ver o que acontece com as espécies em questão.

Espécies predominantes em equilíbrio

$[HNO_2]_0 = 0{,}036\ M$

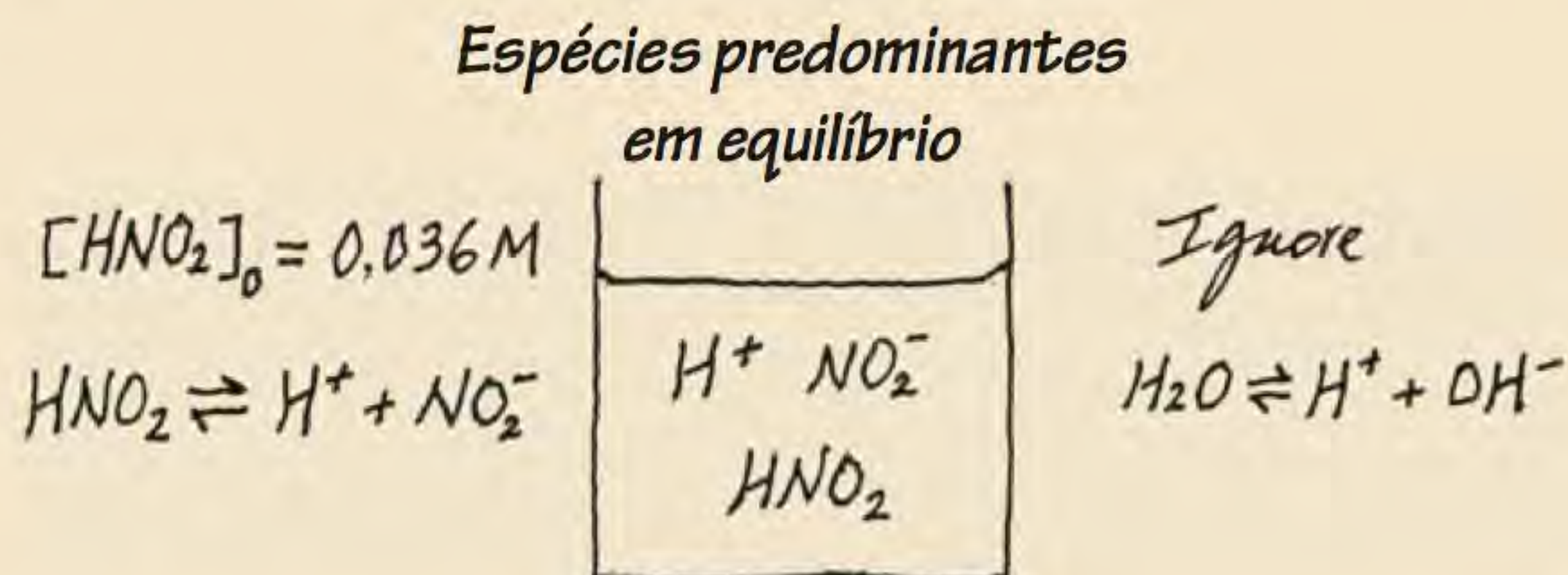
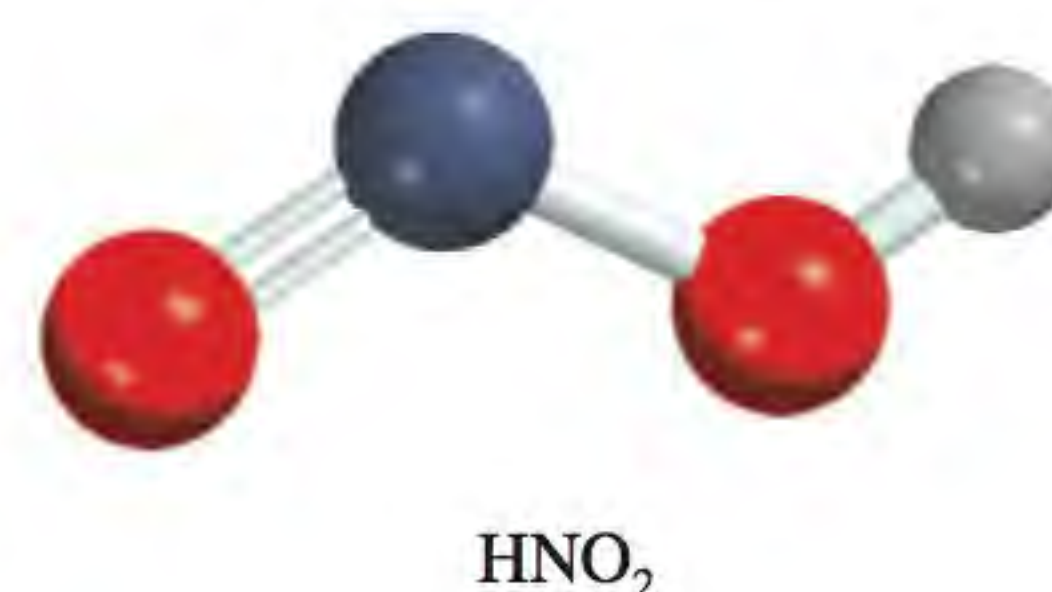
$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$

$H^+$ $NO_2^-$ $HNO_2$

Ignore

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

(*Continua*)

$HNO_2$

(*Continuação*)

Tal como no Exemplo 15.6, ignoramos a ionização de $H_2O$, assim, a principal fonte de íons $H^+$ é o ácido. A concentração de íons $OH^-$ é muito pequena, como seria de se esperar para uma solução ácida, portanto, está presente como espécie minoritária.

***Resolução*** Seguimos o procedimento já apresentado.

*Etapa 1*: As espécies que podem afetar o pH da solução são $HNO_2$, $H^+$ e a base conjugada $NO_2^-$. Ignoramos a contribuição da água para a concentração $[H^+]$.

*Etapa 2*: Considerando $x$ a concentração de equilíbrio dos íons $H^+$ e $NO_2^-$ em mol/L, resumimos:

| | $HNO_2(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $NO_2^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,036 | | 0,00 | | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $+x$ | | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0,036 - x$ | | $x$ | | $x$ |

*Etapa 3*. Da Tabela 15.3, escrevemos

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x}$$

Aplicando a aproximação $0,036 - x \times 0,036$, obtemos

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x} \approx \frac{x^2}{0,036}$$

$$x^2 = 1,62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4,0 \times 10^{-3}\,M$$

Para testar a aproximação,

$$\frac{4,0 \times 10^{-3}\,M}{0,036\,M} \times 100\% = 11\%$$

Dado que o resultado é maior que 5%, a nossa aproximação não é válida e devemos resolver a equação de segundo grau como segue:

$$x^2 + 4,5 \times 10^{-4}x - 1,62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4,5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4,5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1,62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3,8 \times 10^{-3}\,M \quad \text{ou} \quad -4,3 \times 10^{-3}\,M$$

A segunda solução é fisicamente impossível, porque a concentração de íons produzidos por ionização não pode ser negativa. Portanto, a solução é dada pela raiz positiva, $x = 3,8 \times 10^{-3}\,M$.

*Etapa 4*: No equilíbrio

$$[H^+] = 3,8 \times 10^{-3}\,M$$

$$pH = -\log(3,8 \times 10^{-3})$$

$$= 2,42$$

***Verificação*** Note que o pH calculado indica que a solução é ácida, o que seria de se esperar para uma solução de um ácido fraco. Compare o pH calculado com o de uma solução ácida forte 0,036 $M$, como o HCl, para se convencer das diferenças entre um ácido forte e um ácido fraco.

Problema semelhante: 15.43.

***Exercício*** Qual é o pH de um ácido monoprótico 0,122 $M$ cujo $K_a$ é $5,7 \times 10^{-4}$?

Uma maneira de determinar o $K_a$ de um ácido é medir o pH de uma solução do ácido de concentração conhecida no equilíbrio. O Exemplo 15.9 mostra esta abordagem.

## Exemplo 15.9

O pH de uma solução de ácido fórmico (HCOOH) 0,10 *M* é 2,39. Qual é o $K_a$ do ácido?

***Estratégia*** O ácido fórmico é um ácido fraco e ioniza-se parcialmente em água. Note que a concentração de ácido fórmico se refere à concentração inicial, antes de a ionização ter começado. O pH da solução, por outro lado, refere-se ao estado de equilíbrio. Para calcular $K_a$, devemos conhecer as concentrações das três espécies: $[H^+]$, $[HCOO^-]$ e [HCOOH] no equilíbrio. Como sempre, ignoramos a ionização da água. O seguinte esboço resume a situação.

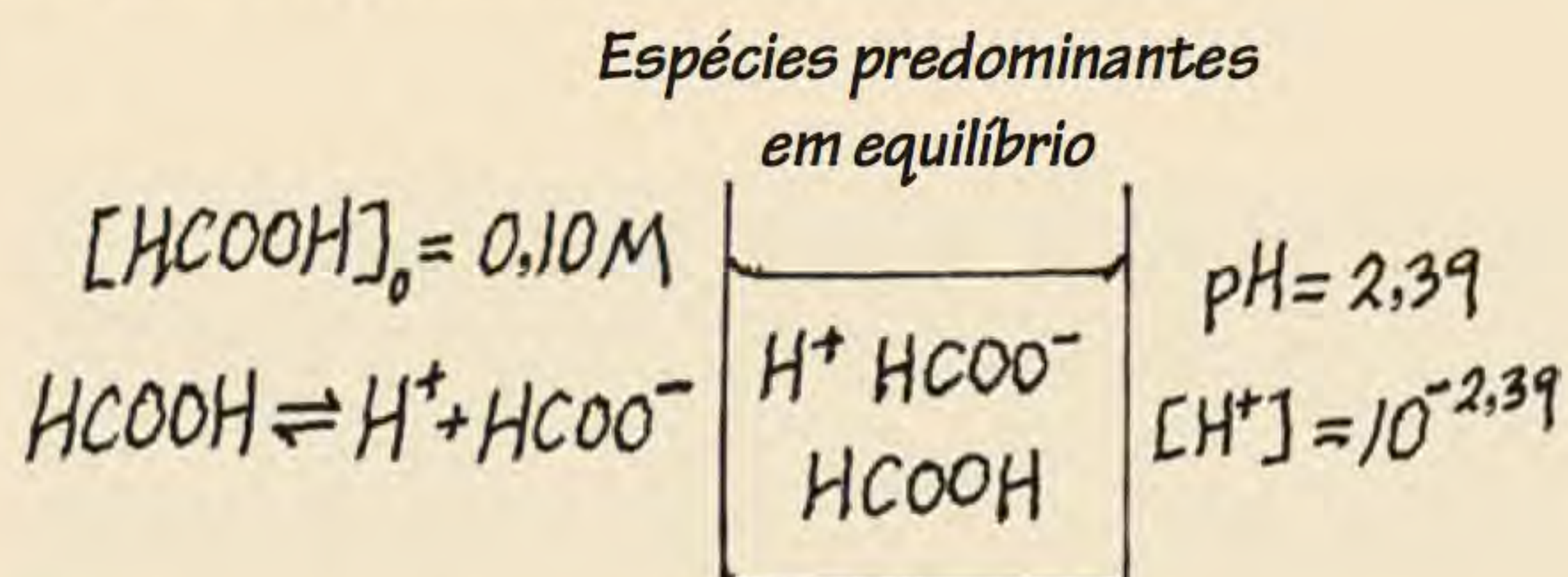
Espécies predominantes em equilíbrio

$[HCOOH]_0 = 0{,}10\,M$

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$

$H^+$ $HCOO^-$ HCOOH

pH = 2,39

$[H^+] = 10^{-2{,}39}$

HCOOH

***Resolução*** Continuamos do seguinte modo.

*Etapa 1:* As espécies dominantes em solução são HCOOH, $H^+$ e a base conjugada $HCOO^-$.

*Etapa 2:* Primeiro calculamos a concentração do íon hidrogênio a partir do valor do pH

$$\text{pH} = -\log\,[H^+]$$
$$2{,}39 = -\log\,[H^+]$$

Aplicando o antilogaritmo a ambos os lados, obtemos

$$[H^+] = 10^{-2{,}39} = 4{,}1 \times 10^{-3}\,M$$

Em seguida, resumimos as variações:

| | $HCOOH(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $HCOO^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início (*M*): | 0,10 | | 0,00 | | 0,00 |
| Variação (*M*): | $-4{,}1 \times 10^{-3}$ | | $+4{,}1 \times 10^{-3}$ | | $+4{,}1 \times 10^{-3}$ |
| Equilíbrio (*M*): | $(0{,}10 - 4{,}1 \times 10^{-3})$ | | $4{,}1 \times 10^{-3}$ | | $4{,}1 \times 10^{-3}$ |

Note que, como conhecemos o pH e, portanto, a concentração do íon $H^+$, também conhecemos as concentrações de HCOOH e $HCOO^-$ no equilíbrio.

*Etapa 3:* A constante de ionização do ácido fórmico é dada por

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{(4{,}1 \times 10^{-3})(4{,}1 \times 10^{-3})}{(0{,}10 - 4{,}1 \times 10^{-3})} = 1{,}8 \times 10^{-4}$$

(*Continua*)

Problema semelhante: 15.45.

(*Continuação*)

***Verificação*** O valor de $K_a$ difere muito pouco do apresentado na Tabela 15.3 devido ao arredondamento que fizemos no cálculo.

***Exercício*** O pH de um ácido monoprótico fraco 0,060 $M$ é 3,44. Calcule o $K_a$ do ácido.

## Porcentagem de ionização

Vimos que o valor de $K_a$ indica a força de um ácido. Outra medida da força de um ácido é a ***porcentagem de ionização***, definida como

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{\text{concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{concentração inicial do ácido}} \times 100\% \quad (15.11)$$

Podemos comparar a força dos ácidos em termos da porcentagem de ionização apenas se as concentrações dos ácidos forem as mesmas.

Quanto mais forte o ácido, maior a porcentagem de ionização. Para um ácido monoprótico HA, a concentração do ácido que sofre ionização é igual à concentração de íons $H^+$ ou à concentração de íons $A^-$ no equilíbrio. Portanto, escrevemos a porcentagem de ionização como

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100\%$$

onde $[H^+]$ é a concentração no equilíbrio e $[HA]_0$ é a concentração inicial.

No Exemplo 15.8, vemos que a porcentagem de ionização de uma solução de $HNO_2$ 0,036 $M$ é

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{3{,}8 \times 10^{-3}\ M}{0{,}036\ M} \times 100\% = 11\%$$

Portanto, apenas uma em cada nove moléculas de $HNO_2$ se ionizou. Isto é coerente com o fato de $HNO_2$ ser um ácido fraco.

Até que ponto um ácido ioniza depende da concentração inicial do ácido. Quanto mais diluída for a solução, maior será a porcentagem de ionização (Figura 15.4). Em termos qualitativos, quando um ácido é diluído, a concentração de "partículas" na solução é reduzida. De acordo com o princípio de Le Châtelier (ver Seção 14.5), para contrariar esta "perturbação" (isto é, a diluição), o equilíbrio desloca-se do lado do ácido não ionizado (uma partícula) para o lado que contém os íons $H^+$ e a base conjugada (duas partículas): $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Logo, a concentração de "partículas" aumenta na solução.

A dependência da porcentagem de ionização em relação à concentração inicial pode ser exemplificada pelo caso HF discutido na página 682:

$HF = 0{,}50\ M$

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{0{,}019\ M}{0{,}50\ M} \times 100\% = 3{,}8\%$$

$HF = 0{,}050\ M$

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{5{,}6 \times 10^{-3}\ M}{0{,}050\ M} \times 100\% = 11\%$$

Vemos que, como esperávamos, uma solução de HF mais diluída tem maior porcentagem de ionização do ácido.

Ácido forte
100
% Ionização
Ácido fraco
0
Concentração inicial do ácido

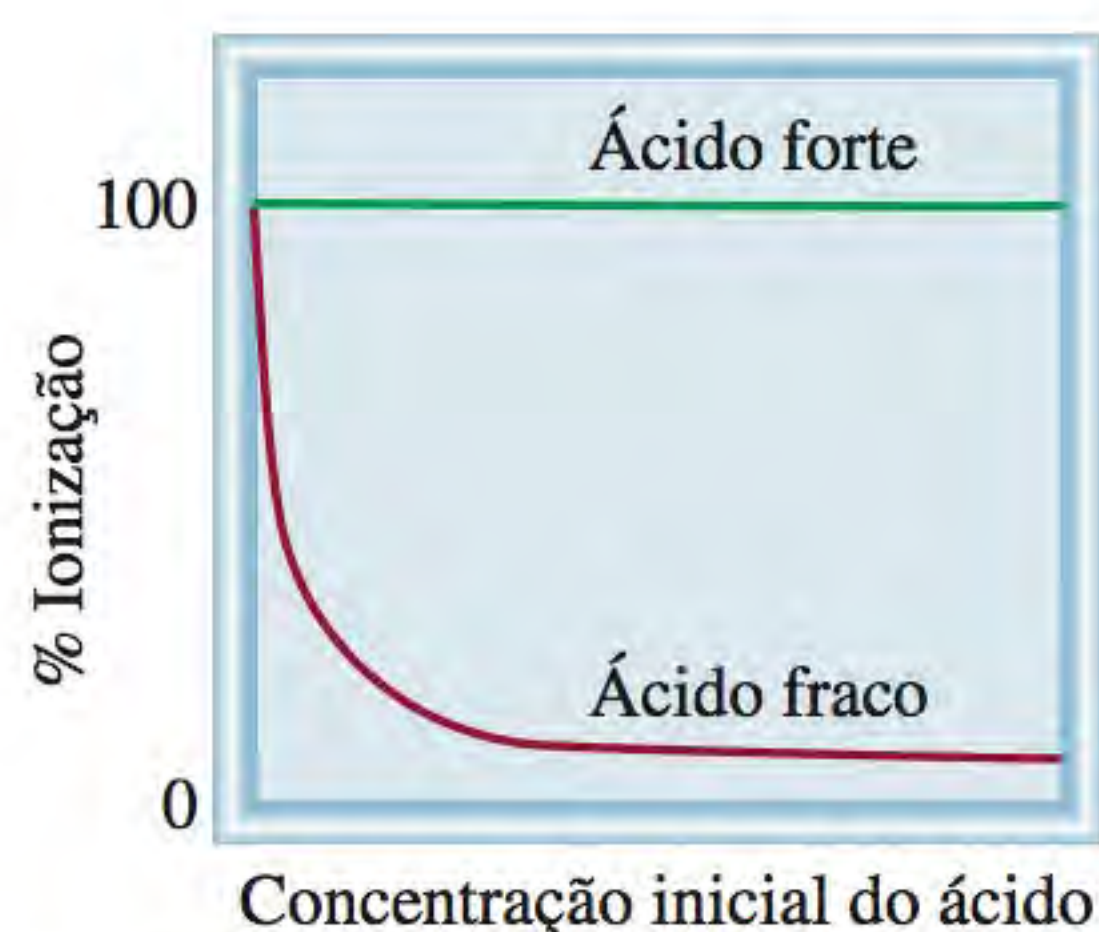



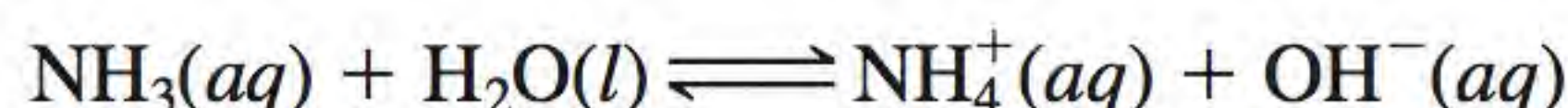
**Figura 15.4** Dependência da porcentagem de ionização em relação à concentração inicial do ácido. Note que, a concentrações muito baixas, todos os ácidos (fracos e fortes) estão quase completamente ionizados.

### Revisão de conceitos

A "concentração" da água é 55,5 *M*. Calcule a sua porcentagem de ionização.

## 15.6 Bases fracas e constantes de ionização básica

A ionização de bases fracas é tratada da mesma maneira que a ionização de ácidos fracos. Quando se dissolve amônia em água, ocorre a reação

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

A constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

Comparando com a concentração total de água, vemos que poucas moléculas de água são consumidas nesta reação, portanto, podemos considerar $[H_2O]$ uma constante. Assim, escrevemos a ***constante de ionização básica*** ($K_b$), que é a *constante de equilíbrio para a reação de ionização*, como

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$= 1{,}8 \times 10^{-5}$$

O par isolado (cor vermelha) do átomo de nitrogênio é responsável pela basicidade da amônia.

Animação: Ionização básica

A Tabela 15.4 apresenta algumas bases fracas comuns e as suas constantes de ionização. Note que a basicidade de todos estes compostos é atribuída ao par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio. A capacidade deste par isolado de aceitar o íon $H^+$ torna estas substâncias bases de Brønsted.

Para resolver problemas que envolvem bases fracas, seguimos o mesmo processo que usamos para ácidos fracos. A principal diferença é que calculamos primeiro $[OH^-]$, em vez de $[H^+]$. O Exemplo 15.10 mostra esta abordagem.

### Exemplo 15.10

Qual é o pH de uma solução de amônia 0,40 *M*?

***Estratégia*** O processo aqui é semelhante ao utilizado para um ácido fraco (ver Exemplo 15.8). A partir da ionização da amônia, vemos que as espécies predominantes em solução no equilíbrio são $NH_3$, $NH_4^+$ e $OH^-$. A concentração do íon hidrogênio é muito pequena, como seria de se esperar para uma solução básica, por isso está presente como espécie minoritária. Ignoramos a ionização da água, como anteriormente. Fazemos um desenho para acompanhar a espécie em questão como segue:

Espécies predominantes no equilíbrio

$[NH_3]_0 = 0{,}40\ M$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$NH_4^+$ $OH^-$ $NH_3$

Ignore

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

*(Continua)*

**Tabela 15.4** Constantes de ionização de algumas bases fracas e dos seus ácidos conjugados a 25°C

| Nome da base | Fórmula | Estrutura | $K_b$* | Ácido conjugado | $K_a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Etilamina | $C_2H_5NH_2$ | $CH_3—CH_2—\ddot{N}—H$ (com H ligado ao N) | $5,6 \times 10^{-4}$ | $C_2H_5\overset{+}{N}H_3$ | $1,8 \times 10^{-11}$ |
| Metilamina | $CH_3NH_2$ | $CH_3—\ddot{N}—H$ (com H ligado ao N) | $4,4 \times 10^{-4}$ | $CH_3\overset{+}{N}H_3$ | $2,3 \times 10^{-11}$ |
| Cafeína | $C_8H_{10}N_4O_2$ | | $5,3 \times 10^{-14}$ | $C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$ | 0,19 |
| Amônia | $NH_3$ | $H—\ddot{N}—H$ (com H ligado ao N) | $1,8 \times 10^{-5}$ | $NH_4^+$ | $5,6 \times 10^{-10}$ |
| Piridina | $C_5H_5N$ | | $1,7 \times 10^{-9}$ | $C_5H_5\overset{+}{N}H$ | $5,9 \times 10^{-6}$ |
| Anilina | $C_6H_5NH_2$ | | $3,8 \times 10^{-10}$ | $C_6H_5\overset{+}{N}H_3$ | $2,6 \times 10^{-5}$ |
| Ureia | $(NH_2)_2CO$ | | $1,5 \times 10^{-14}$ | $H_2NCO\overset{+}{N}H_3$ | 0,67 |

* O átomo de nitrogênio contribui para a basicidade de cada composto com o seu par isolado. No caso da ureia, $K_b$ pode ser associado a qualquer um dos seus átomos de nitrogênio.

(*Continuação*)

***Resolução*** Continuamos de acordo com as seguintes etapas.

*Etapa 1:* As espécies predominantes em uma solução de amônia são $NH_3$, $NH_4^+$ e $OH^-$. Ignoramos a pequena contribuição da água para a concentração de $OH^-$.

*Etapa 2:* Sendo $x$ a concentração dos íons $NH_4^+$ e $OH^-$ em mol/L no equilíbrio, temos:

| | $NH_3(aq)$ + $H_2O(l)$ ⇌ | $NH_4^+(aq)$ + | $OH^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,40 | 0,00 | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-x$ | $+x$ | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0,40 - x$ | $x$ | $x$ |

*Etapa 3:* A Tabela 15.4 fornece $K_b$:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,40 - x}$$

Considerando a aproximação $0{,}40 - x \approx 0{,}40$, obtemos

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}40 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}40}$$
$$x^2 = 7{,}2 \times 10^{-6}$$
$$x = 2{,}7 \times 10^{-3}\ M$$

Para testar a aproximação, escrevemos

$$\frac{2{,}7 \times 10^{-3}\ M}{0{,}40\ M} \times 100\% = 0{,}68\%$$

Portanto, a aproximação é válida.

*Etapa 4:* No equilíbrio, $[OH^-] = 2{,}7 \times 10^{-3}\ M$. Assim

$$\begin{aligned} pOH &= -\log(2{,}7 \times 10^{-3}) \\ &= 2{,}57 \\ pH &= 14{,}00 - 2{,}57 \\ &= 11{,}43 \end{aligned}$$

***Verificação*** Note que o pH calculado é básico, conforme esperado para uma solução de uma base fraca. Compare o pH calculado com o de uma solução de uma base forte 0,40 *M*, como KOH, para você se convencer da diferença entre uma base forte e uma base fraca.

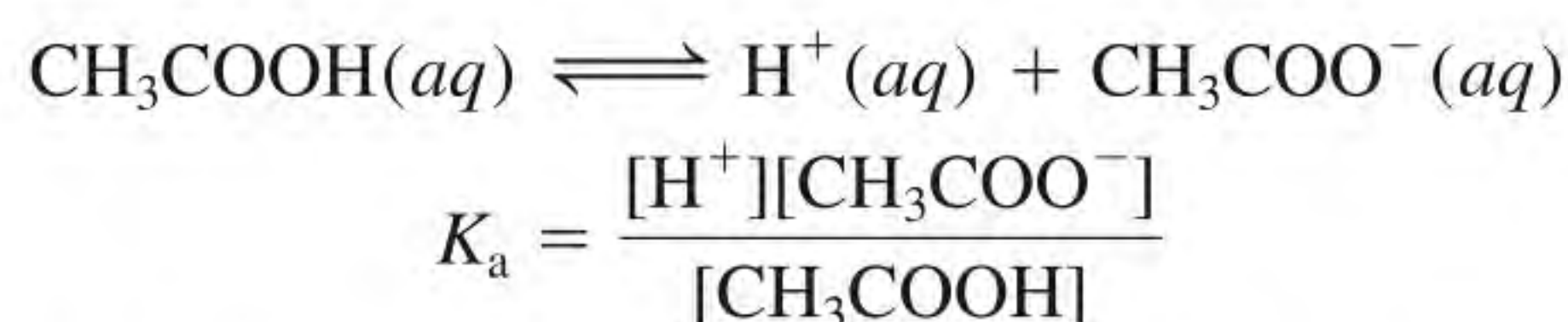
***Exercício*** Calcule o pH de uma solução de metilamina 0,26 *M* (ver Tabela 15.4).

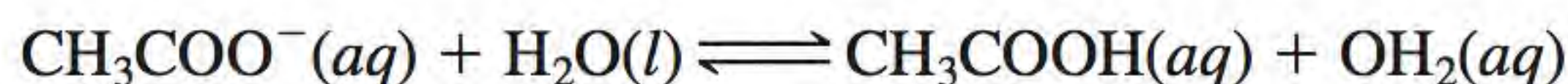
A regra dos 5% (p. 682) também se aplica a bases.

Problema semelhante: 15.55.

## 15.7 Relação entre as constantes de ionização de ácidos e as suas bases conjugadas

Uma relação importante entre a constante de ionização ácida e a constante de ionização da sua base conjugada é deduzida a seguir, usando o ácido acético como exemplo:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$
$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

A base conjugada, $CH_3COO^-$, fornecida por uma solução de acetato de sódio ($CH_3COONa$), reage com a água de acordo com a equação

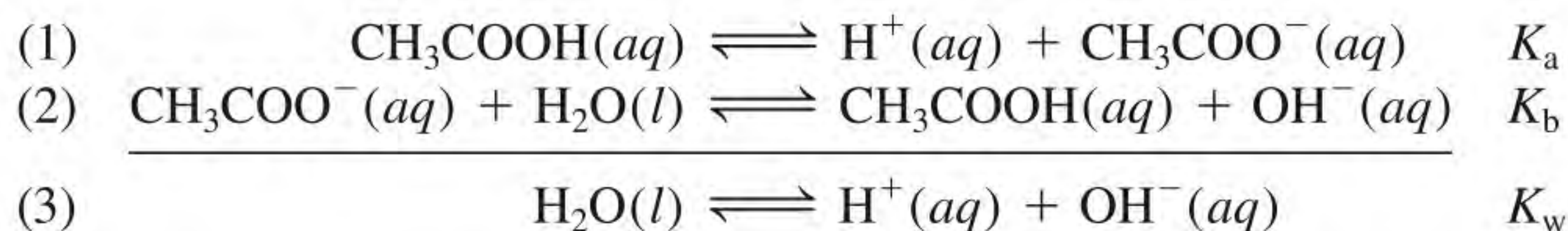
$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH_2(aq)$$

e podemos escrever a constante de ionização básica como

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

O produto destas constantes de ionização é dado por

$$\begin{aligned} K_aK_b &= \frac{[H^+]\cancel{[CH_3COO^-]}}{\cancel{[CH_3COOH]}} \times \frac{\cancel{[CH_3COOH]}[OH^-]}{\cancel{[CH_3COO^-]}} \\ &= [H^+][OH^-] \\ &= K_w \end{aligned}$$

Este resultado inicialmente parece estranho, mas se adicionarmos as duas equações, vemos que a sua soma é a autoionização da água.

$$
\begin{array}{llr}
(1) & CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) & K_a \\
(2) & CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) & K_b \\
\hline
(3) & H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) & K_w
\end{array}
$$

Este exemplo ilustra uma das regras do equilíbrio químico: quando se adicionam duas reações para dar uma terceira, a constante de equilíbrio da terceira reação é o produto das constantes de equilíbrio das duas reações adicionadas (ver Seção 14.2). Assim, para qualquer par ácido-base conjugado, verifica-se sempre

$$K_a K_b = K_w \qquad (15.12)$$

Representar a Equação (15.12) como

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

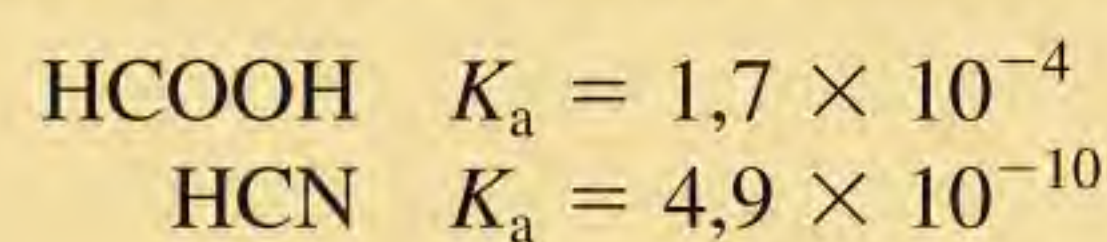
gera uma conclusão importante: quanto mais forte for o ácido (maior o $K_a$), mais fraca é a base conjugada (mais baixo o $K_b$) e vice-versa (ver Tabelas 15.3 e 15.4).

Usamos a Equação (15.12) para calcular o $K_b$ da base conjugada ($CH_3COO^-$) de $CH_3COOH$ como segue. Encontramos o valor de $K_a$ para $CH_3COOH$ na Tabela 15.3 e escrevemos

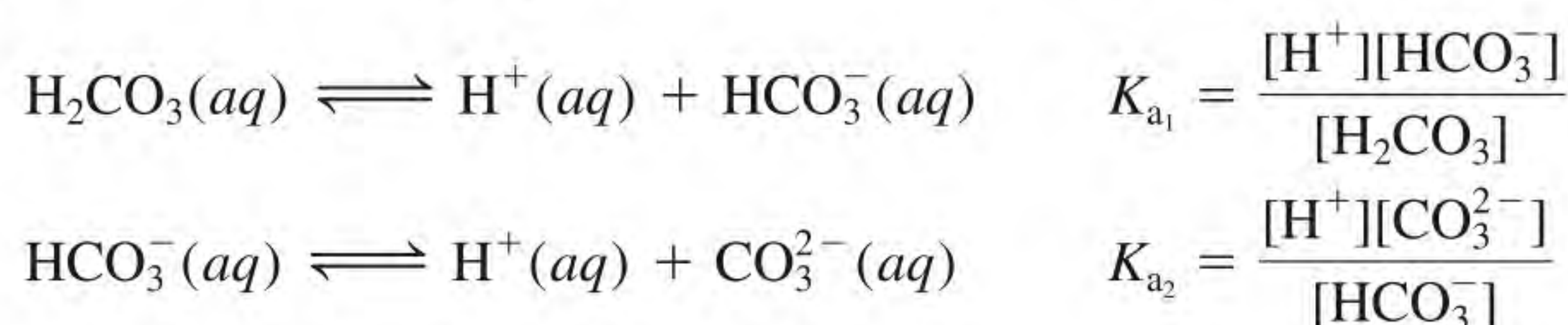
$$
\begin{aligned}
K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\
&= \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} \\
&= 5{,}6 \times 10^{-10}
\end{aligned}
$$

***Revisão de conceitos***

Considere os dois ácidos a seguir e as suas constantes de ionização:

$$
\begin{array}{rl}
HCOOH & K_a = 1{,}7 \times 10^{-4} \\
HCN & K_a = 4{,}9 \times 10^{-10}
\end{array}
$$

Qual é a base conjugada ($HCOO^-$ ou $CN^-$) mais forte?

## 15.8 Ácidos dipróticos e polipróticos

O tratamento dos ácidos dipróticos e polipróticos é mais complicado do que o dos ácidos monopróticos porque estas substâncias podem ceder mais de um íon hidrogênio por molécula. Estes ácidos ionizam-se por etapas; isto é, perdem um próton de cada vez. Pode-se escrever uma expressão da constante de ionização para cada etapa da ionização. Consequentemente, muitas vezes é preciso usar duas ou mais expressões da constante de equilíbrio para calcular a concentração das espécies na solução ácida. Por exemplo, para o ácido carbônico, $H_2CO_3$, escrevemos

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

De cima para baixo: $H_2CO_3$, $HCO_3^-$ e $CO_3^{2-}$.

Note que a base conjugada da primeira etapa da ionização é o ácido da segunda etapa da ionização.

A Tabela 15.5 na página 692 apresenta as constantes de ionização de vários ácidos dipróticos e de um ácido poliprótico. Para um dado ácido, a primeira constante de ionização é muito maior que a segunda constante de ionização e assim por diante. Esta tendência é razoável porque é muito mais fácil remover um íon $H^+$ de uma molécula neutra do que de um íon de carga negativa resultante da molécula.

No Exemplo 15.11 calculamos as concentrações de equilíbrio de todas as espécies de um ácido diprótico em solução aquosa.

## Exemplo 15.11

O ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) é uma substância venenosa usada principalmente como agente de branqueamento e de limpeza (por exemplo, para remover manchas das banheiras). Calcule as concentrações de todas as espécies presentes no equilíbrio de uma solução 0,10 *M*.

$H_2C_2O_4$

***Estratégia*** Determinar as concentrações de equilíbrio das espécies de um ácido diprótico em solução aquosa é mais complicado do que para um ácido monoprótico. Seguimos o mesmo processo que usamos para um ácido monoprótico, para cada etapa, como no Exemplo 15.8. Note que a base conjugada da primeira etapa da ionização é o ácido da segunda etapa da ionização.

***Resolução*** Procedemos de acordo com as etapas a seguir.

*Etapa 1:* As espécies predominantes em solução nesta etapa são o ácido não ionizado, os íons $H^+$ e a base conjugada $HC_2O_4^-$.

*Etapa 2:* Sendo $x$ a concentração dos íons $H^+$ e $HC_2O_4^-$ em mol/L no equilíbrio, temos:

| | $H_2C_2O_4(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $HC_2O_4^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,10 | | 0,00 | | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $+x$ | | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0,10 - x$ | | $x$ | | $x$ |

*Etapa 3:* A Tabela 15.5 fornece:

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Considerando a aproximação $0,10 - x \approx 0,10$, obtemos

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2}\,M$$

Para testar a aproximação, escrevemos

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\,M}{0,10\,M} \times 100\% = 81\%$$

(*Continua*)

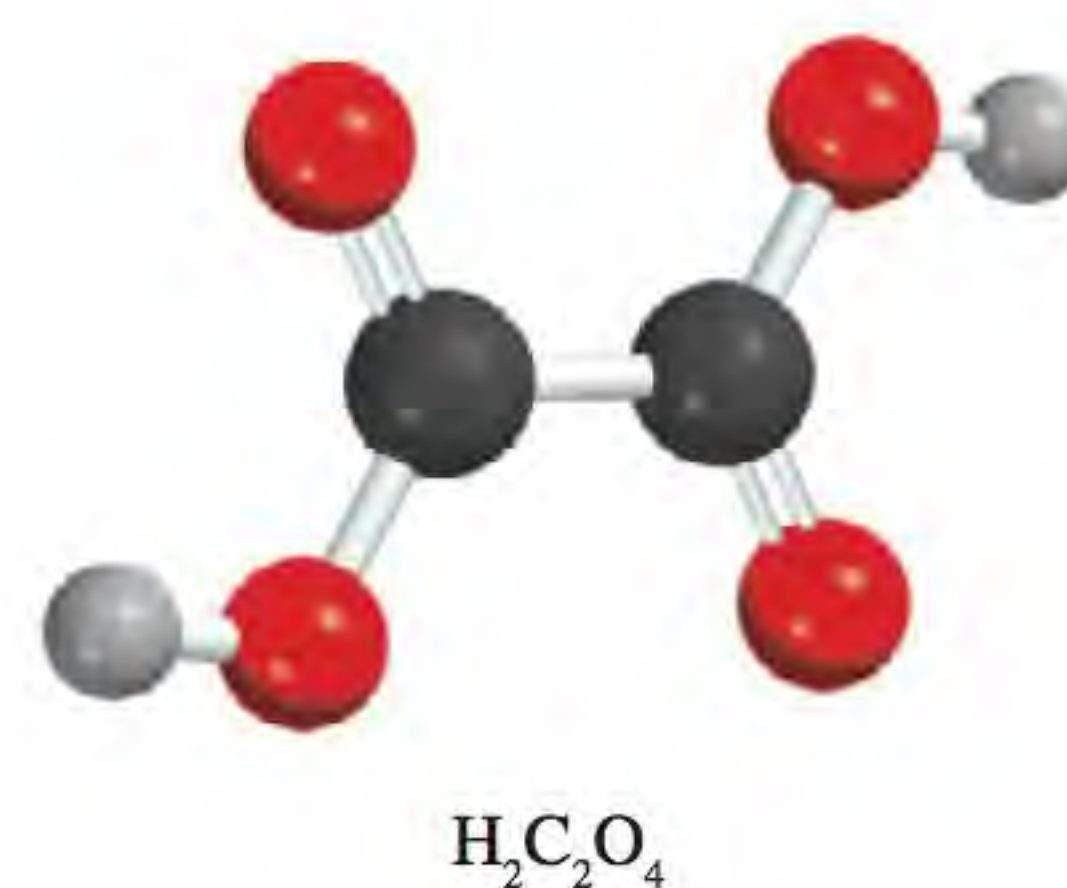



**Tabela 15.5** Constantes de ionização de alguns ácidos dipróticos, de um ácido poliprótico e das suas bases conjugadas a 25°C

| Nome do ácido | Fórmula | Estrutura | $K_a$ | Base conjugada | $K_b$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ácido sulfúrico | $H_2SO_4$ | O<br>‖<br>H—O—S—O—H<br>‖<br>O | muito grande | $HSO_4^-$ | muito pequeno |
| Íon Hidrogenossulfato | $HSO_4^-$ | O<br>‖<br>H—O—S—O⁻<br>‖<br>O | $1,3 \times 10^{-2}$ | $SO_4^{2-}$ | $7,7 \times 10^{-13}$ |
| Ácido oxálico | $H_2C_2O_4$ | O O<br>‖ ‖<br>H—O—C—C—O—H | $6,5 \times 10^{-2}$ | $HC_2O_4^-$ | $1,5 \times 10^{-13}$ |
| Íon hidrogenoxalato | $HC_2O_4^-$ | O O<br>‖ ‖<br>H—O—C—C—O⁻ | $6,1 \times 10^{-5}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $1,6 \times 10^{-10}$ |
| Ácido sulfuroso* | $H_2SO_3$ | O<br>‖<br>H—O—S—O—H | $1,3 \times 10^{-2}$ | $HSO_3^-$ | $7,7 \times 10^{-13}$ |
| Íon hidrogenossulfito | $HSO_3^-$ | O<br>‖<br>H—O—S—O⁻ | $6,3 \times 10^{-8}$ | $SO_3^{2-}$ | $1,6 \times 10^{-7}$ |
| Ácido carbônico | $H_2CO_3$ | O<br>‖<br>H—O—C—O—H | $4,2 \times 10^{-7}$ | $HCO_3^-$ | $2,4 \times 10^{-8}$ |
| Íon hidrogenocarbonato | $HCO_3^-$ | O<br>‖<br>H—O—C—O⁻ | $4,8 \times 10^{-11}$ | $CO_3^{2-}$ | $2,1 \times 10^{-4}$ |
| Ácido sulfídrico | $H_2S$ | H—S—H | $9,5 \times 10^{-8}$ | $HS^-$ | $1,1 \times 10^{-7}$ |
| Íon hidrogenossulfeto** | $HS^-$ | H—S⁻ | $1 \times 10^{-19}$ | $S^{2-}$ | $1 \times 10^{5}$ |
| Ácido fosfórico | $H_2PO_4$ | O<br>‖<br>H—O—P—O—H<br>\|<br>O<br>\|<br>H | $7,5 \times 10^{-3}$ | $H_2PO_4^-$ | $1,3 \times 10^{-12}$ |
| Íon di-hidrogenofosfato | $H_2PO_4^-$ | O<br>‖<br>H—O—P—O⁻<br>\|<br>O<br>\|<br>H | $6,2 \times 10^{-8}$ | $HPO_4^{2-}$ | $1,6 \times 10^{-7}$ |
| Íon hidrogenofosfato | $HPO_4^-$ | O<br>‖<br>H—O—P—O⁻<br>\|<br>O⁻ | $4,8 \times 10^{-13}$ | $PO_4^{3-}$ | $2,1 \times 10^{-2}$ |

* Nunca se isolou $H_2SO_3$, e ele só existe em quantidades ínfimas em solução aquosa de $SO_2$. O valor de $K_a$ refere-se ao processo $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$.

** A constante de ionização de $HS^-$ é muito baixa e difícil de medir. O valor aqui apresentado é apenas uma estimativa.

(*Continuação*)

Certamente a aproximação não é válida. Portanto, temos de resolver a equação de segundo grau

$$x^2 + 6{,}5 \times 10^{-2}x - 6{,}5 \times 10^{-3} = 0$$

O resultado é $x = 0{,}054\ M$.

*Etapa 4:* Quando se atingiu o equilíbrio da primeira etapa da ionização, as concentrações são

$$[H^+] = 0{,}054\ M$$
$$[HC_2O_4^-] = 0{,}054\ M$$
$$[H_2C_2O_4] = (0{,}10 - 0{,}054)\ M = 0{,}046\ M$$

A seguir consideramos a segunda etapa da ionização.

*Etapa 1:* Nesta etapa, as espécies predominantes são $HC_2O_4^-$ que atua como ácido na segunda etapa da ionização, $H^+$ e a base conjugada $C_2O_4^{2-}$.

*Etapa 2:* Sendo $y$ a concentração dos íons $H^+$ e $C_2O_4^{2-}$ em mol/L no equilíbrio, temos

| | $HC_2O_4^-(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $C_2O_4^{2-}(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,054 | | 0,054 | | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-y$ | | $+y$ | | $+y$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0{,}054 - y$ | | $0{,}054 + y$ | | $y$ |

*Etapa 3:* A Tabela 15.5 fornece

$$K_a = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

$$6{,}1 \times 10^{-5} = \frac{(0{,}054 + y)(y)}{(0{,}054 - y)}$$

Aplicando a aproximação $0{,}054 + y \approx 0{,}054$ e $0{,}054 - y \approx 0{,}054$, obtemos

$$\frac{(0{,}054)(y)}{(0{,}054)} = y = 6{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

E testamos a aproximação,

$$\frac{6{,}1 \times 10^{-5}\ M}{0{,}054\ M} \times 100\% = 0{,}11\%$$

A aproximação é válida.

*Etapa 4:* No equilíbrio,

$$[H_2C_2O_4] = 0{,}046\ M$$
$$[HC_2O_4^-] = (0{,}054 - 6{,}1 \times 10^{-5})\ M = 0{,}054\ M$$
$$[H^+] = (0{,}054 + 6{,}1 \times 10^{-5})\ M = 0{,}054\ M$$
$$[C_2O_4^{2-}] = 6{,}1 \times 10^{-5}\ M$$
$$[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}/0{,}054 = 1{,}9 \times 10^{-13}\ M$$

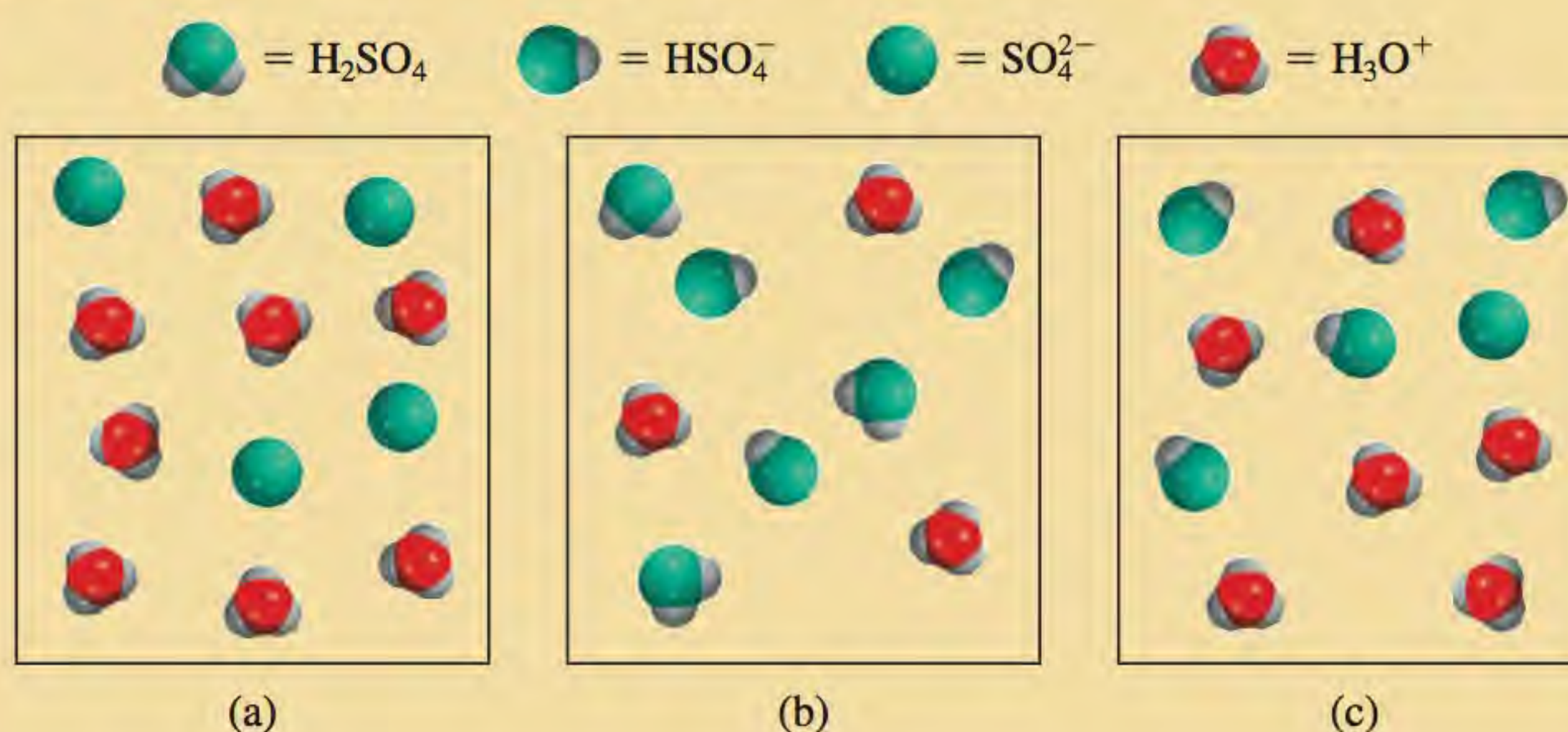
Problema semelhante: 15.66.

***Exercício*** Calcule as concentrações de $C_2H_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ e íons $H^+$ em uma solução de ácido oxálico 0,20 $M$.

### Revisão de conceitos

Qual dos seguintes diagramas representa uma solução de ácido sulfúrico? Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.

= $H_2SO_4$ = $HSO_4^-$ = $SO_4^{2-}$ = $H_3O^+$

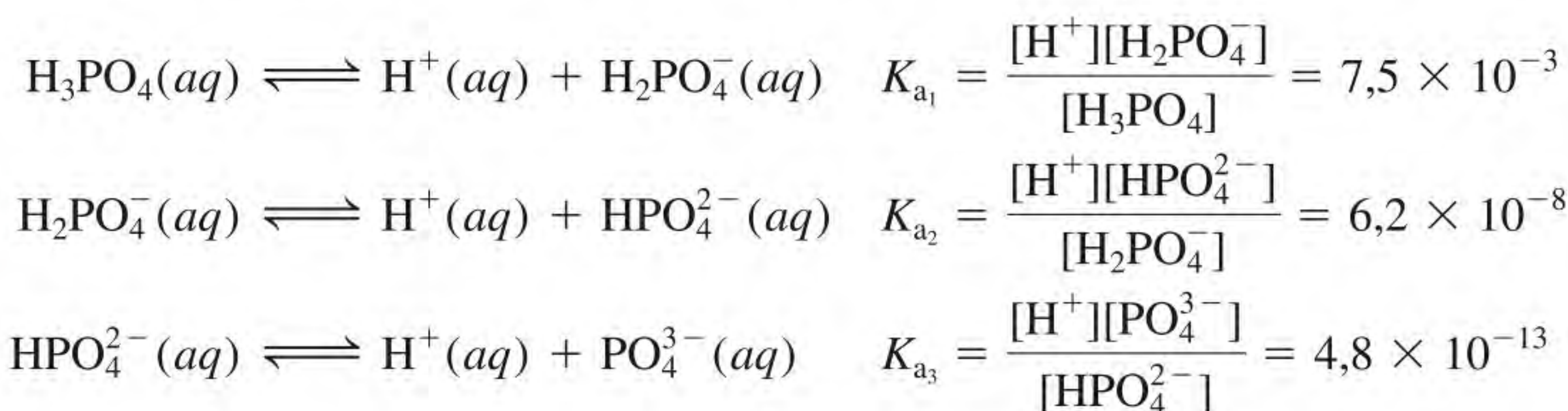
(a) (b) (c)

O Exemplo 15.11 mostra que, para ácidos dipróticos, se $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, podemos supor que a concentração de íons $H^+$ resulta apenas da primeira etapa de ionização. Além disso, a concentração da base conjugada da segunda etapa da ionização é *numericamente* igual a $K_{a_2}$.

O ácido fosfórico ($H_3PO_4$) é um ácido poliprótico com três átomos de hidrogênio ionizáveis:

$H_3PO_4$

$$H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \quad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \quad K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \quad K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8 \times 10^{-13}$$

Vemos que o ácido fosfórico é um ácido poliprótico fraco e que as suas constantes de ionização diminuem marcadamente na segunda e na terceira etapas. Assim, prevemos que, em uma solução que contenha ácido fosfórico, a concentração mais elevada seja a do ácido não ionizado e que as outras espécies presentes em concentrações significativas sejam apenas os íons $H^+$ e $H_2PO_4^-$.

## 15.9 Estrutura molecular e força dos ácidos

A força de um ácido depende de vários fatores, como as propriedades do solvente, a temperatura e, principalmente, a estrutura molecular do ácido. Quando comparamos as forças de dois ácidos, podemos eliminar algumas variáveis considerando as suas propriedades no mesmo solvente e à mesma temperatura e concentração. Vamos abordar agora a estrutura dos ácidos.

Consideremos um certo ácido HX. A força do ácido é medida por sua tendência em ionizar:

$$HX \longrightarrow H^+ + X^-$$

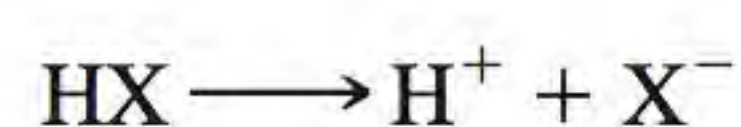
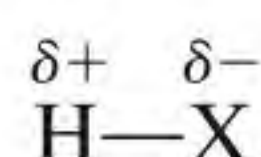



**Tabela 15.6** Energias de ligação de haletos de hidrogênio e forças ácidas de ácidos halogenídricos

| Ligação | Energia da ligação (kJ/mol) | Força do ácido |
|---|---|---|
| H—F | 568,2 | Fraca |
| H—Cl | 431,9 | Forte |
| H—Br | 366,1 | Forte |
| H—I | 298,3 | Forte |

Dois fatores influenciam a ionização: um é a força da ligação H—X – quanto mais forte a ligação, mais difícil é quebrá-la na molécula HX e, portanto, *mais fraco* é o ácido. O outro fator é a polaridade da ligação H—X. A diferença de eletronegatividades entre H e X resulta em uma ligação polar

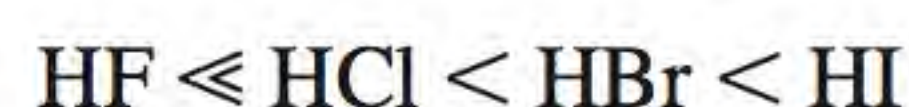
$$\overset{\delta+}{\text{H}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{X}}$$

Se a ligação for altamente polarizada, isto é, se houver um grande acúmulo de cargas positivas e negativas nos átomos H e X, HX terá tendência em se quebrar em íons $H^+$ e $X^-$. Portanto, um elevado grau de polaridade caracteriza um ácido *muito forte*. A seguir vamos considerar alguns exemplos em que a força da ligação ou a polaridade da ligação desempenham um papel fundamental na determinação da força do ácido.

## Ácidos halogenídricos

Os halogênios formam uma série de ácidos binários chamados de ácidos halogenídricos (HF, HCl, HBr e HI). Qual dos fatores (força ou polaridade da ligação) determina a força dos ácidos binários desta série? Considere primeiro a força da ligação H—X em cada um destes ácidos. A Tabela 15.6 mostra que o HF tem a energia de ligação mais elevada dos quatro haletos de hidrogênio e HI tem a energia de ligação mais baixa. São necessários 568,2 kJ/mol para quebrar a ligação H—F e apenas 298,3 kJ/mol para quebrar a ligação H—I. Com base na energia de ligação, HI deveria ser o ácido mais forte porque seria mais fácil quebrar a ligação e formar os íons $H^+$ e $I^-$. Em segundo lugar, considere a polaridade da ligação H—X. Nesta série de ácidos, a polaridade da ligação diminui do HF para o HI porque F é o mais eletronegativo dos halogênios (ver Figura 9.5). Então, com base na polaridade da ligação, HF deveria ser o ácido mais forte devido ao maior acúmulo de carga positiva e negativa nos átomos de H e de F. Assim, há dois fatores competindo para a força de ácidos binários. O fato de HI ser um ácido forte e HF um ácido fraco indica que a energia da ligação é o fator predominante na determinação da força ácida de ácidos binários. Nesta série de ácidos binários, quanto mais fraca for a ligação, mais forte é o ácido, de modo que a força dos ácidos aumenta assim:

$$\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$$

1 2 13 14 15 16 17 18
F
Cl
Br
I

A força dos ácidos halogenídricos aumenta de HF para HI.

## Oxiácidos

Consideremos agora os oxiácidos. Os oxiácidos, como aprendemos no Capítulo 2, contêm hidrogênio, oxigênio e outro elemento Z, que ocupa uma posição central. A Figura 15.5 mostra as estruturas de Lewis de vários oxiácidos comuns.

Para rever a nomenclatura de ácidos inorgânicos, ver Seção 2.8 (p. 62).

**Figura 15.5** Estruturas de Lewis de alguns oxiácidos comuns. As cargas formais foram omitidas para simplificar.

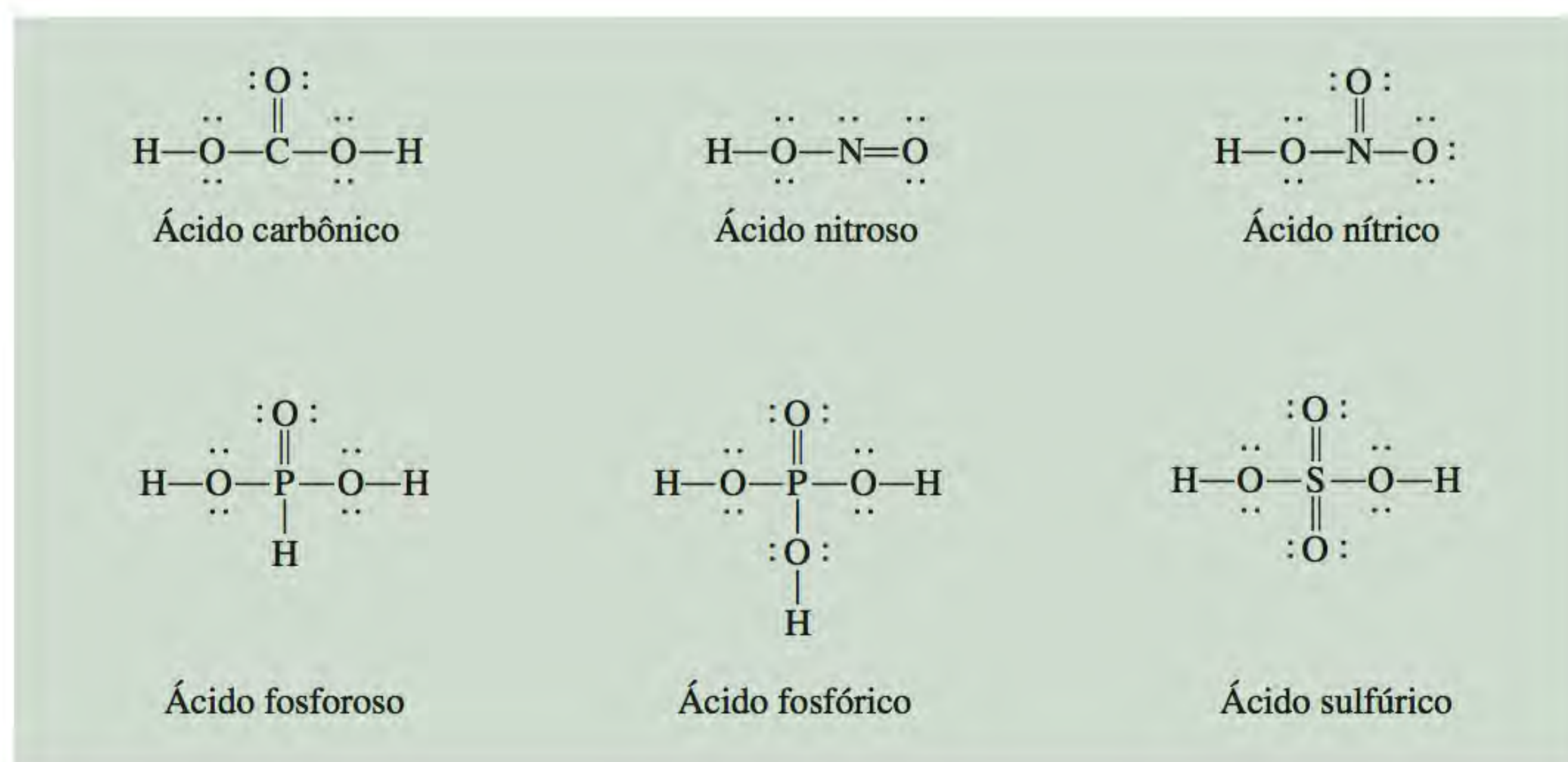
Ácido carbônico

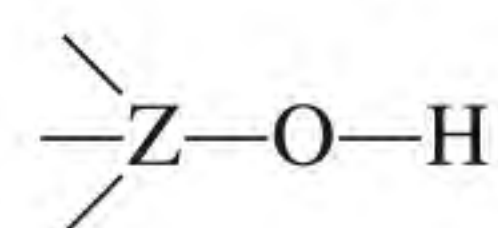
Ácido nitroso

Ácido nítrico

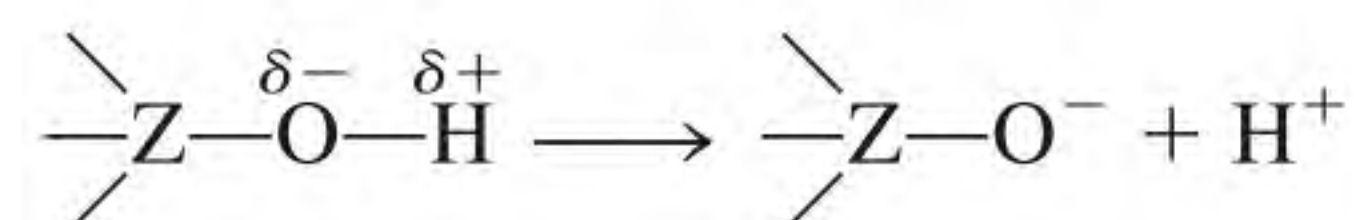
Ácido fosforoso

Ácido fosfórico

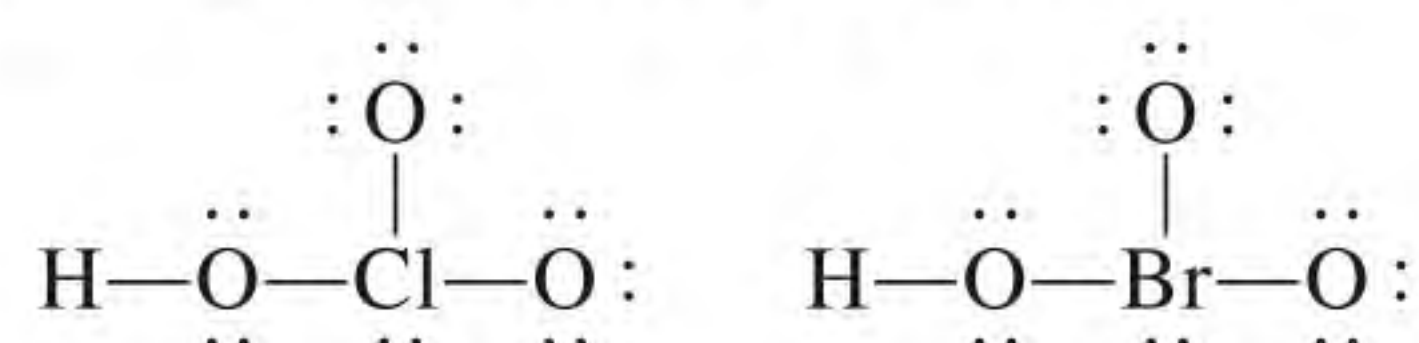
Ácido sulfúrico

Como se pode ver, estes ácidos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações O—H. O átomo central Z também pode ter outros grupos ligados a ele:

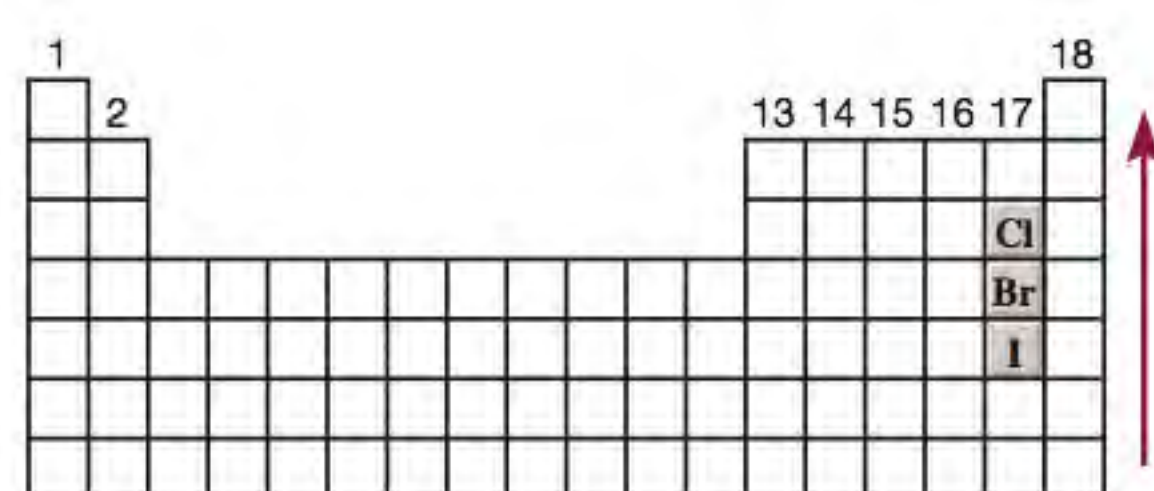
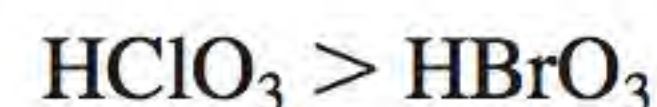
$$-Z-O-H$$

**À medida que o número de oxidação de um átomo aumenta, a sua capacidade de atrair elétrons de uma ligação também aumenta.**

Se Z for um elemento eletronegativo, ou estiver em um estado de oxidação elevado, atrairá elétrons, tornando a ligação Z—O mais covalente e a ligação O—H mais polar. Consequentemente, a tendência para o hidrogênio ser doado como íon $H^+$ aumenta:

$$-Z-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H} \longrightarrow -Z-O^- + H^+$$

Para comparar as suas forças, é conveniente dividir os oxiácidos em dois grupos.

1. *Oxiácidos com átomos centrais diferentes que são do mesmo grupo da Tabela Periódica e que têm o mesmo número de oxidação*. Dentro deste grupo, a força do ácido aumenta com a eletronegatividade do átomo central, conforme exemplificam $HClO_3$ e $HBrO_3$:

   $$H-O-Cl(=O)-O \qquad H-O-Br(=O)-O$$

   Cl e Br têm o mesmo número de oxidação, +5. Contudo, como Cl é mais eletronegativo que Br, ele atrai mais o par de elétrons que compartilha com o oxigênio (no grupo Cl—O—H) do que o Br. Consequentemente, a ligação O—H é mais polar no ácido clórico do que no ácido brômico e ioniza-se mais facilmente. Assim, as forças ácidas relativas são

   $$HClO_3 > HBrO_3$$

A força de oxiácidos contendo halogênios que têm o mesmo número de átomos de O aumenta de baixo para cima.

2. *Oxiácidos que têm o mesmo átomo central, mas números diferentes de grupos ligados*. Neste grupo, a força do ácido aumenta à medida que o número de oxidação do átomo central aumenta. Considere os oxiácidos de cloro representados na Figura 15.6. Nesta série, a capacidade do átomo de cloro atrair elétrons a partir do grupo OH (tornando a ligação O—H mais polar) aumenta com o número de átomos de oxigênio eletronegativos ligados ao cloro. Assim, $HClO_4$ é o ácido mais forte porque

H—O—Cl:
Ácido hipocloroso (+1)

H—O—Cl—O:
Ácido cloroso (+3)

Ácido clórico (+5)

Ácido perclórico (+7)

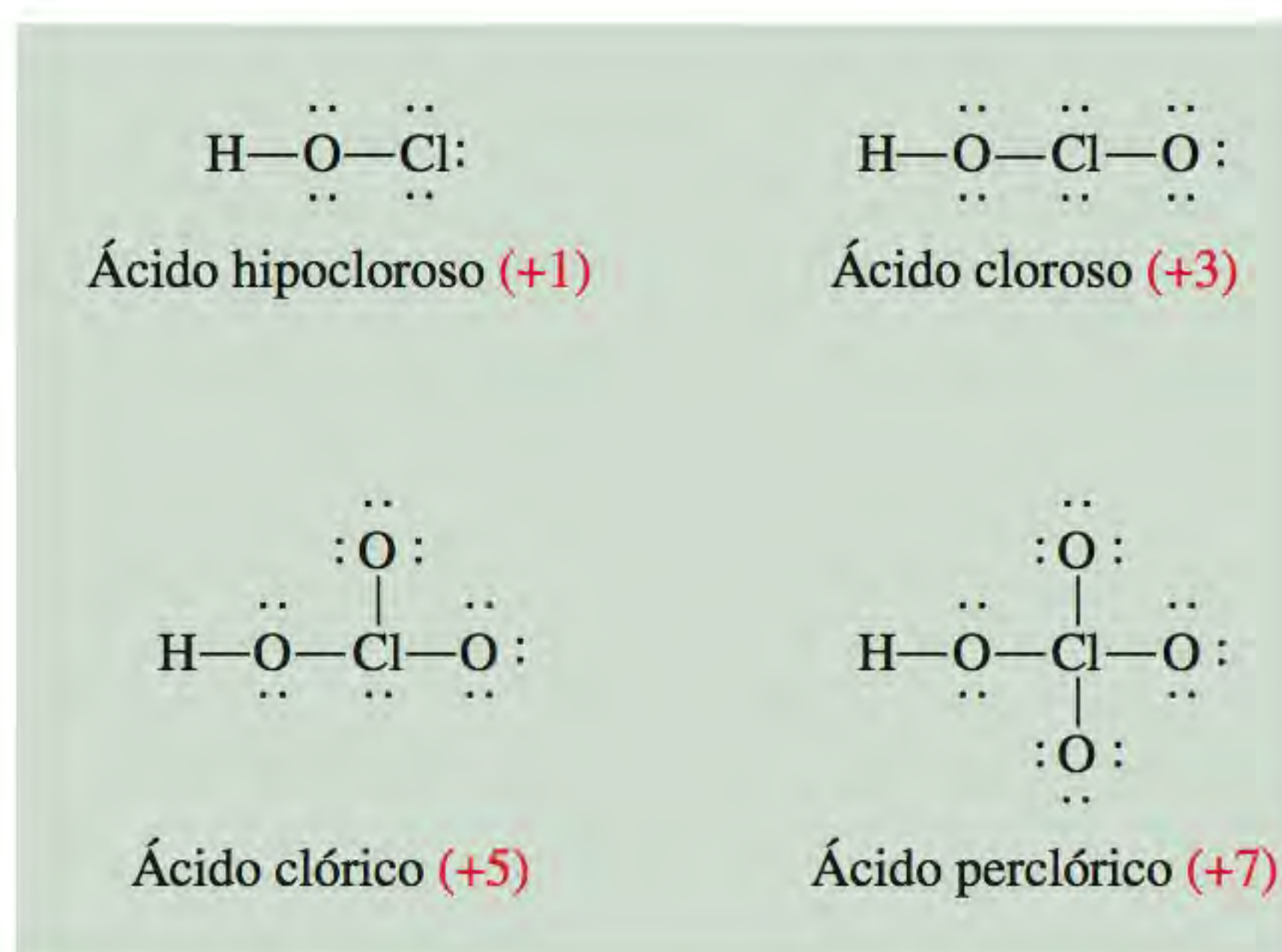
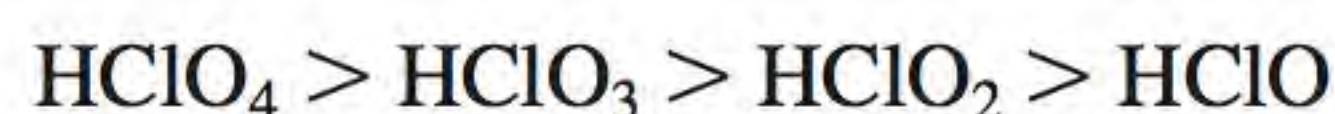



**Figura 15.6** Estruturas de Lewis de oxiácidos de cloro. O número de oxidação do átomo de Cl é apresentado entre parênteses. As cargas formais foram omitidas para simplificar. Repare que apesar de se escrever o ácido hipocloroso como HClO, o átomo de H está ligado ao átomo de O.

tem o maior número de átomos de oxigênio ligados ao cloro e a força do ácido diminui como segue:

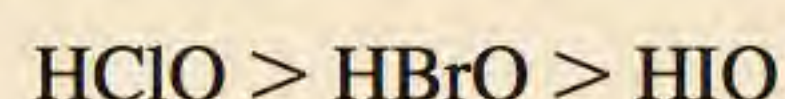
$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$$

O Exemplo 15.12 compara as forças de ácidos com base nas suas estruturas moleculares.

## Exemplo 15.12

Preveja as forças relativas dos oxiácidos em cada um dos seguintes grupos: (a) HClO, HBrO e HIO; (b) $HNO_3$ e $HNO_2$.

***Estratégia*** Analise a estrutura molecular. Em (a), os dois ácidos têm estrutura semelhante, mas diferem apenas no átomo central (Cl, Br e I). Qual dos átomos centrais é o mais eletronegativo? Em (b), os ácidos têm o mesmo átomo central (N), mas diferem no número de átomos de O. Qual é o número de oxidação de N em cada um destes dois ácidos?

***Resolução*** (a) Estes ácidos têm a mesma estrutura e os halogênios têm todos o mesmo número de oxidação (+1). Como a eletronegatividade diminui de Cl para I, o átomo de Cl atrai o par de elétrons que partilha com o átomo de O. Consequentemente, a ligação O—H é a mais polar em HClO e a menos polar em HIO. Portanto, a força do ácido diminui como segue:

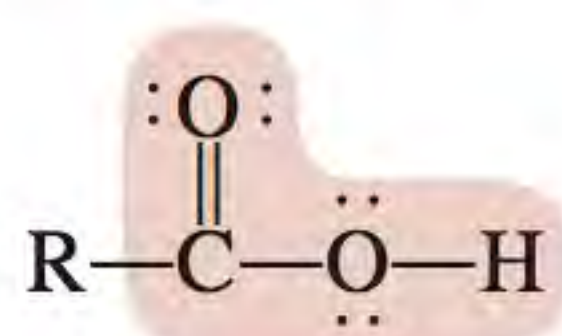
$$HClO > HBrO > HIO$$

(b) As estruturas de $HNO_3$ e $HNO_2$ estão representadas na Figura 15.5. Como o número de oxidação do N é +5 em $HNO_3$ e +3 em $HNO_2$, $HNO_3$ é um ácido mais forte que $HNO_2$.

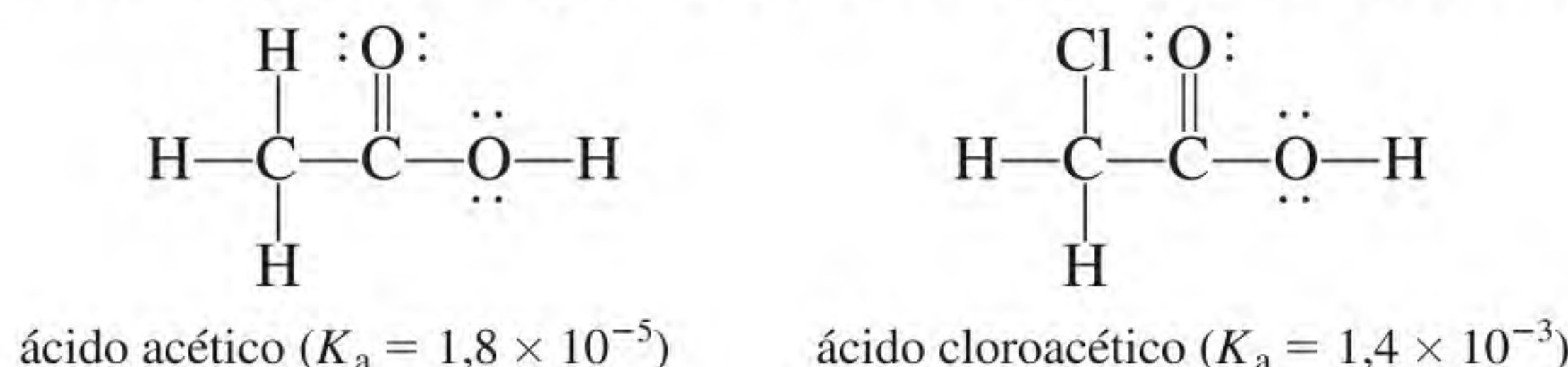
***Exercício*** Qual dos seguintes ácidos é o mais fraco: $HClO_2$ ou $HClO_3$?

Problema semelhante: 15.70.

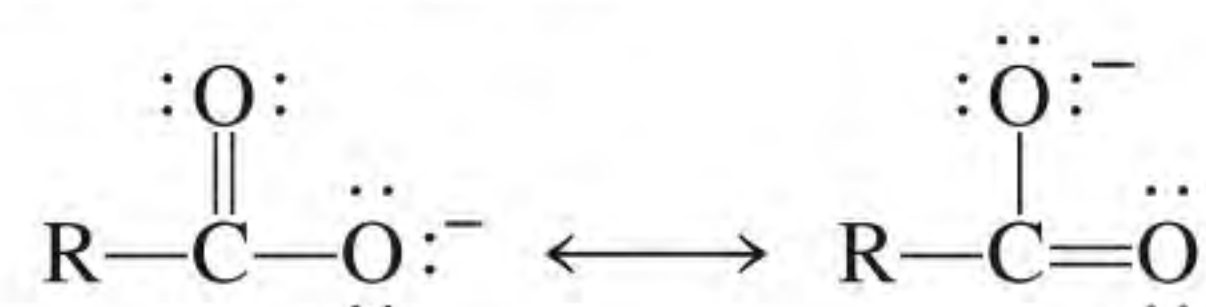
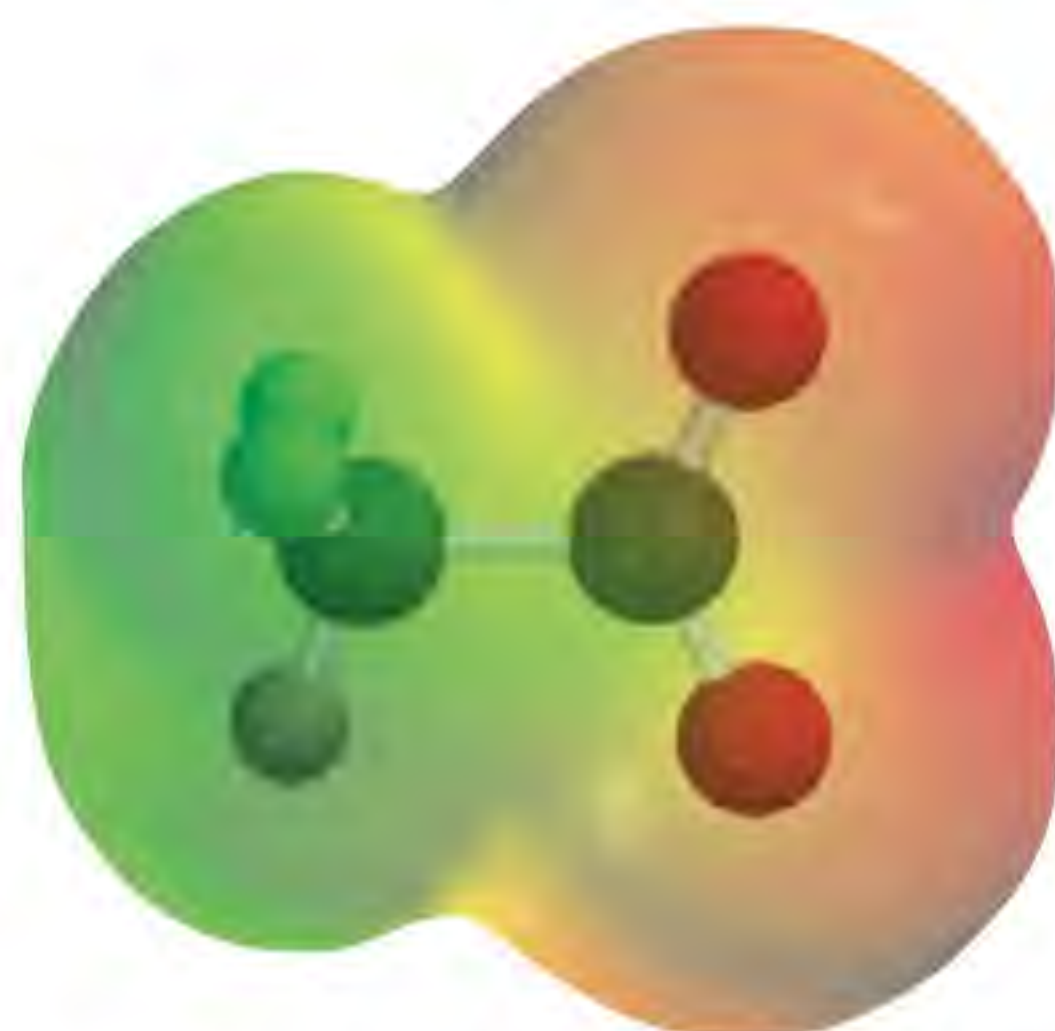
## Ácidos carboxílicos

Até agora a discussão centrou-se em ácidos inorgânicos. Um grupo de ácidos orgânicos que também merece atenção é o dos ácidos carboxílicos, cujas estruturas de Lewis podem ser representadas por

R—C(=O)—O—H

onde R faz parte da molécula do ácido e a área sombreada representa o grupo *carboxila*, —COOH. A força dos ácidos carboxílicos depende da natureza do grupo R. Considere, por exemplo, o ácido acético e o ácido cloroacético:

ácido acético ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)    ácido cloroacético ($K_a = 1,4 \times 10^{-3}$)

A presença do átomo de cloro eletronegativo no ácido cloroacético desvia a densidade eletrônica para o grupo R, tornando a ligação O—H mais polar. Consequentemente, há uma maior tendência para o ácido ionizar:

$$CH_2ClCOOH(aq) \rightleftharpoons CH_2ClCOO^-(aq) + H^+(aq)$$

A base conjugada do ácido carboxílico, chamada de ânion carboxilato ($RCOO^-$), pode apresentar ressonância:

Na linguagem da teoria dos orbitais moleculares, atribuímos a estabilidade do ânion à sua capacidade de espalhar ou deslocalizar a densidade eletrônica por vários átomos. Quanto maior a extensão da deslocalização eletrônica, mais estável é o ânion e maior é a tendência para o ácido se ionizar. Assim, o ácido benzoico ($C_6H_5COOH$, $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$) é um ácido mais forte do que o ácido acético porque o anel de benzeno facilita a deslocalização eletrônica, de modo que o ânion benzoato ($C_6H_5COO^-$) é mais estável do que o ânion acetato ($CH_3COO^-$).

Mapa de potencial eletrostático do íon acetato. A densidade eletrônica está homogeneamente distribuída entre os dois átomos de O.

## 15.10 Propriedades ácido-base dos sais

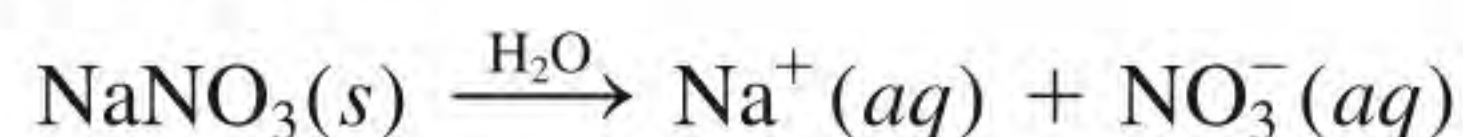
Um sal é um composto iônico formado pela reação entre um ácido e uma base, conforme definido na Seção 4.3. Os sais são eletrólitos fortes que se dissociam completamente em íons na água. O termo ***hidrólise salina*** descreve a *reação de um ânion ou de um cátion de um sal, ou ambos, com a água.* A hidrólise salina geralmente afeta o pH de uma solução.

A palavra "hidrólise" deriva das palavras gregas *hydro*, que significa "água", e *lysis*, que significa "separar".

### Sais que originam soluções neutras

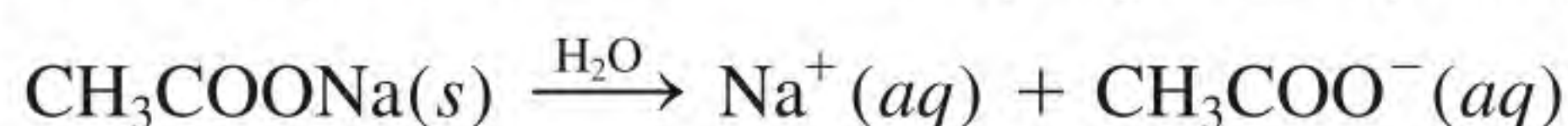
Na realidade, todos os *íons* positivos dão soluções ácidas em água.

Geralmente, os sais que contêm um íon de um metal alcalino ou um íon de um metal alcalino-terroso (exceto o $Be^{2+}$) e a base conjugada de um ácido forte (por exemplo $Cl^-$, $Br^-$ e $NO_3^-$) não sofrem hidrólise a um ponto considerável e supõe-se que as suas soluções sejam neutras. Por exemplo, quando $NaNO_3$, um sal formado pela reação de NaOH com $HNO_3$, se dissolve em água, ele dissocia-se completamente como segue:

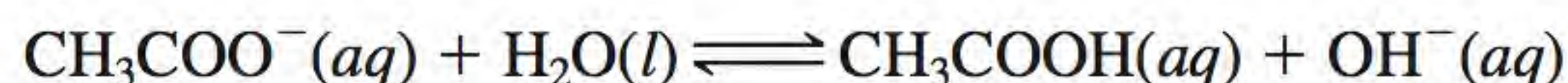
$$NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

O íon $Na^+$ hidratado não doa nem aceita íons $H^+$. O íon $NO_3^-$ é a base conjugada do ácido forte $HNO_3$ e não tem afinidade com os íons $H^+$. Assim, uma solução que contenha íons $Na^+$ e $NO_3^-$ é neutra e tem pH de aproximadamente 7.

### Sais que originam soluções básicas

A solução de um sal que resulta de uma base forte e de um ácido fraco é básica. Por exemplo, a dissociação do acetato de sódio ($CH_3COONa$) em água é dada por

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

O íon $Na^+$ hidratado não tem propriedades ácidas nem básicas apreciáveis. O íon acetato $CH_3COO^-$, contudo, é a base conjugada de um ácido fraco, $CH_3COOH$, e, portanto, tem afinidade com os íons $H^+$. A reação de hidrólise é dada por

O mecanismo pelo qual íons metálicos produzem soluções ácidas é discutido na página 701.

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como esta reação produz íons $OH^-$, a solução de acetato de sódio será básica. A constante de equilíbrio para esta reação de hidrólise é a mesma que a da expressão da constante de ionização básica para o $CH_3COO^-$ e, portanto, escrevemos (ver p. 689)

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Visto que cada íon $CH_3COO^-$ que se hidrolisa produz um íon $OH^-$, a concentração de $OH^-$ no equilíbrio é a mesma que a de $CH_3COO^-$ que hidrolisa. Definimos a *porcentagem de hidrólise* como

$$\% \text{ de hidrólise} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hidrolizado}}}{[CH_3COO^-]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

$$= \frac{[OH^-]_{\text{equilíbrio}}}{[CH_3COO^-]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

O Exemplo 15.13 ilustra um cálculo baseado na hidrólise do $CH_3COONa$. Na resolução de problemas de hidrólise salina, seguimos o mesmo procedimento que utilizamos para ácidos fracos e bases fracas.

## Exemplo 15.13

Calcule o pH de uma solução de acetato de sódio ($CH_3COONa$) 0,15 *M*. Qual é a porcentagem de hidrólise?

***Estratégia*** O que é um sal? Em solução, $CH_3COONa$ dissocia-se completamente em íons $Na^+$ e $CH_3COO^-$. O íon $Na^+$, como vimos anteriormente, não reage com a água e não tem efeito no pH da solução. O íon $CH_3COO^-$ é a base conjugada do ácido fraco $CH_3COOH$. Portanto, é de se esperar que ele reaja com a água até certo ponto para formar $CH_3COOH$ e $OH^-$, e a solução será básica.

***Resolução***

*Etapa 1:* Como começamos com uma solução de acetato de sódio 0,15 *M*, as concentrações dos íons também são 0,15 *M* depois da dissociação:

| | $CH_3COONa(aq)$ ⟶ | $Na^+(aq)$ + | $CH_3COO^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início (*M*): | 0,15 | 0 | 0 |
| Variação (*M*): | −0,15 | +0,15 | +0,15 |
| Equilíbrio (*M*): | 0 | 0,15 | 0,15 |

Destes íons, apenas o íon acetato reagirá com a água

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

No equilíbrio, as espécies predominantes em solução são $CH_3COOH$, $CH_3COO^-$ e $OH^-$. A concentração dos íons $H^+$ é muito pequena, conforme esperado para uma solução básica e, por isso, é tratada como uma espécie minoritária. Ignoramos a ionização da água.

(*Continua*)

(*Continuação*)

*Etapa 2:* Seja $x$ a concentração de equilíbrio de $CH_3COOH$ e dos íons $OH^-$ em mol/L, resumimos:

| | $CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $CH_3COOH(aq)$ | $+ OH^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,15 | 0,00 | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-x$ | $+x$ | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0,15 - x$ | $x$ | $x$ |

*Etapa 3:* Da discussão anterior e da Tabela 15.3, escrevemos a constante de equilíbrio de hidrólise, ou a constante de ionização básica, como

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x}$$

Como $K_b$ é muito pequeno e a concentração inicial da base é grande, podemos aplicar a aproximação $0,15 - x \approx 0,15$:

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

$$x = 9,2 \times 10^{-6}\,M$$

*Etapa 4:* No equilíbrio:

$$[OH^-] = 9,2 \times 10^{-6}\,M$$

$$pOH = -\log(9,2 \times 10^{-6}) = 5,04$$

$$pH = 14,00 - 5,04 = 8,96$$

Portanto, a solução é básica, conforme esperado. A porcentagem de hidrólise é dada por

$$\%\text{ de hidrólise} = \frac{9,2 \times 10^{-6}\,M}{0,15\,M} \times 100\% = 0,0061\%$$

***Verificação*** O resultado mostra que apenas uma pequena parte do ânion sofre hidrólise. Note que o cálculo da porcentagem de hidrólise tem a mesma forma que o teste de aproximação, que é válido neste caso.

Problema semelhante: 15.81.

***Exercício*** Calcule o pH de uma solução de formiato de sódio (HCOONa) 0,24 $M$.

## Sais que originam soluções ácidas

Quando um sal derivado de um ácido forte, como HCl, e de uma base fraca, como $NH_3$, se dissolve em água, a solução torna-se ácida. Por exemplo, considere o processo

$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como $Cl^-$ é a base conjugada de um ácido forte, não tem afinidade para $H^+$ nem tendência para hidrolisar. O íon $NH_4^+$ é o ácido conjugado fraco da base fraca $NH_3$ que se ioniza como segue:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

$Al(H_2O)_6^{3+}$ + $H_2O$ ⟶ $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ + $H_3O^+$

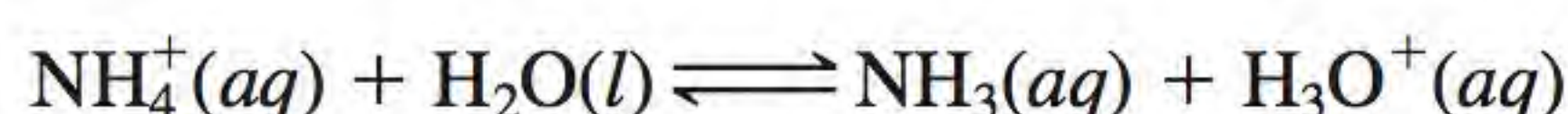
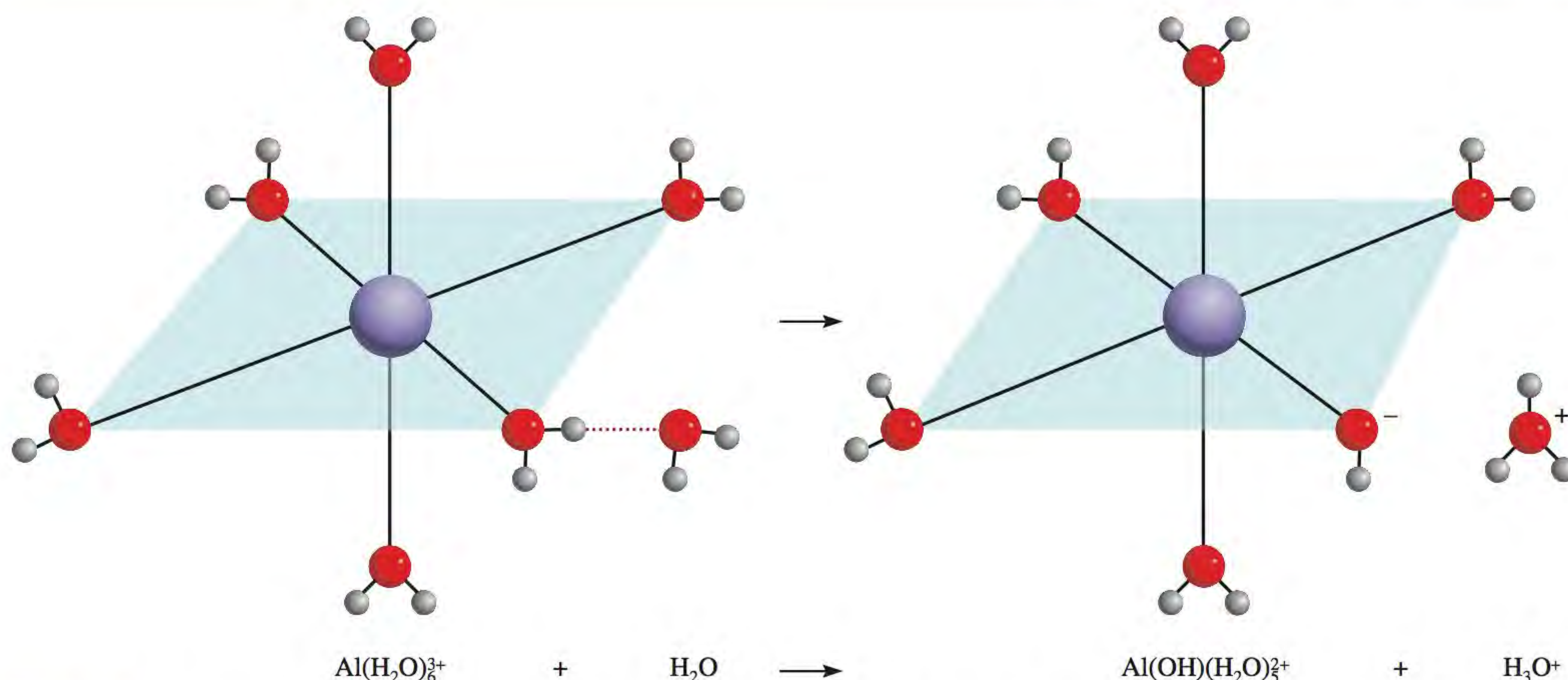



**Figura 15.7** As seis moléculas de $H_2O$ envolvem o íon $Al^{3+}$ de forma octaédrica. A atração entre o pequeno íon $Al^{3+}$ e os pares de elétrons isolados dos átomos de oxigênio é tão grande que as ligações O—H na molécula de água ligada ao cátion metálico são enfraquecidas, permitindo a doação de um próton ($H^+$) a uma molécula de água que se aproxima. Esta hidrólise do cátion metálico torna a solução ácida.

ou simplesmente

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

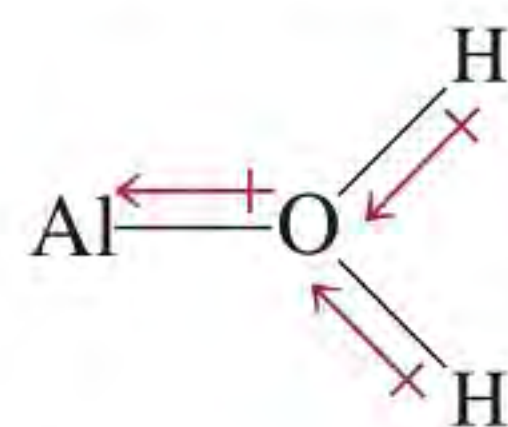
Note que esta reação também representa a hidrólise do íon $NH_4^+$. Uma vez que são produzidos íons $H^+$, o pH da solução diminui. A constante de equilíbrio (ou constante de ionização) para este processo é dada por:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Por coincidência, o valor numérico de $K_a$ do $NH_4^+$ é o mesmo que o de $K_b$ do $CH_3COO^-$.

e podemos calcular o pH de uma solução de cloreto de amônio seguindo o mesmo procedimento apresentado no Exemplo 15.13.

Em princípio, *todos* os íons metálicos reagem com a água para produzir uma solução ácida. Contudo, como a hidrólise é mais intensa para os cátions metálicos pequenos e de cargas elevadas, como $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Bi^3$ e $Be^{2+}$, em geral desprezamos a interação um tanto fraca dos íons de metais alcalinos e da maior parte dos íons de metais alcalino-terrosos com a água. Quando o cloreto de alumínio ($AlCl_3$) se dissolve em água, os íons $Al^{3+}$ assumem a forma hidratada $Al(H_2O)_6^{3+}$ (Figura 15.7). Vamos considerar uma ligação entre o íon metálico e um átomo de oxigênio de uma das seis moléculas de água em:

Al—O(H)(H)

O íon $Al^{3+}$ de carga positiva atrai a densidade eletrônica para si, aumentando a polaridade das ligações O—H. Consequentemente, os átomos de H têm maior tendência para ionizar do que os da molécula de água não envolvida na hidratação. O processo de ionização resultante pode ser escrito como

$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Al³⁺ hidratado é um doador de prótons e, portanto, um ácido de Brønsted nesta reação.

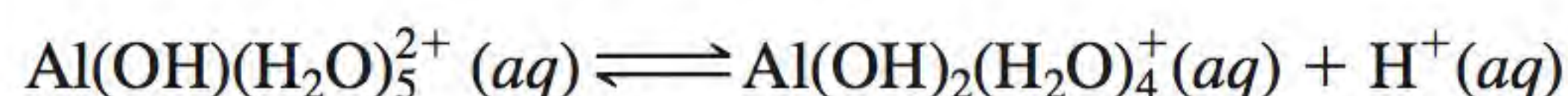
ou simplesmente $Al(H_2O)_6^{3+}(aq) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(aq) + H^+(aq)$

Note que $Al(OH)_6^{3+}$ é um ácido quase tão forte como $CH_3COOH$.

A constante de equilíbrio para a hidrólise do cátion metálico é dada por

$$K_a = \frac{[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}][H^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 1,3 \times 10^{-5}$$

Note que $Al(OH)\,(H_2O)_5^{2+}$ também pode ionizar-se

$$Al(OH)(H_2O)_5^{2+}\,(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_2(H_2O)_4^{+}(aq) + H^+(aq)$$

e assim por adiante. Contudo, em geral é suficiente considerar apenas a primeira etapa da hidrólise.

A hidrólise é maior para os íons menores e de carga mais elevada porque um íon "compacto" de carga elevada é mais efetivo ao polarizar a ligação O—H, facilitando a ionização. É por isso que íons relativamente grandes de baixa carga, como $Na^+$ e $K^+$, não sofrem hidrólise apreciável.

## Sais em que tanto o cátion quanto o ânion se hidrolisam

Por enquanto consideramos sais em que só um íon sofre hidrólise. Nos sais derivados de um ácido fraco e de uma base fraca, tanto o cátion quanto o ânion se hidrolisam. Contudo, uma solução que contenha esse sal será ácida, básica ou neutra conforme as forças relativas do ácido fraco e da base fraca. Uma vez que os cálculos matemáticos associados a este tipo de sistema são complexos, vamos focar em previsões qualitativas sobre estas soluções, com base nas seguintes orientações:

- **$K_b > K_a$.** Se o $K_b$ do ânion for maior que o $K_a$ do cátion, então a solução deve ser básica porque o ânion se hidrolisará mais do que o cátion. No equilíbrio, haverá mais íons $OH^-$ do que íons $H^+$.
- **$K_b < K_a$.** Pelo contrário, se o $K_b$ do ânion for menor que o $K_a$ do cátion, então a solução deve ser ácida porque a hidrólise do cátion será maior que a hidrólise do ânion.
- **$K_b \approx K_a$.** Se $K_a$ é aproximadamente igual a $K_b$, a solução será praticamente neutra.

A Tabela 15.7 resume o comportamento em solução aquosa dos sais discutidos nesta seção.

O Exemplo 15.14 ilustra como prever as propriedades ácido-base de soluções de sais.

**Tabela 15.7** Propriedades ácido-base dos sais

| Tipo de sal | Exemplos | Íons que sofrem hidrólise | pH da solução |
|---|---|---|---|
| Cátion de base forte; ânion de ácido forte | $NaCl$, $KI$, $KNO_3$, $RbBr$, $BaCl_2$ | Nenhum | $\approx 7$ |
| Cátion de base forte; ânion de ácido fraco | $CH_3COONa$, $KNO_2$ | Ânion | $> 7$ |
| Cátion de base fraca; ânion de ácido forte | $NH_4Cl$, $NH_4NO_3$ | Cátion | $< 7$ |
| Cátion de base fraca; ânion de ácido fraco | $NH_4NO_2$, $CH_3COONH_4$, $NH_4CN$ | Ânion e cátion | $< 7$ se $K_b < K_a$<br>$\approx 7$ se $K_b \approx K_a$<br>$> 7$ se $K_b > K_a$ |
| Cátion pequeno com carga elevada; ânion de ácido forte | $AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ | Cátion hidratado | $< 7$ |

## Exemplo 15.14

Preveja se as seguintes soluções serão ácidas, básicas ou quase neutras: (a) $NH_4I$, (b) $NaNO_2$, (c) $FeCl_3$, (d) $NH_4F$.

***Estratégia*** Para decidir se um ácido vai sofrer hidrólise ou não, faça as seguintes perguntas: o cátion é um íon metálico de carga elevada ou um íon amônio? O ânion é a base conjugada de um ácido fraco? Se a resposta for sim a qualquer uma das perguntas, então ocorrerá hidrólise. Nos casos em que tanto o cátion como o ânion reagem com a água, o pH da solução dependerá dos valores relativos de $K_a$ para o cátion e de $K_b$ para o ânion (ver Tabela 15.7).

***Resolução*** Primeiro separamos o sal no cátion e no ânion que o compõem e depois examinamos a possível reação de cada íon com a água.

(a) O cátion é $NH_4^+$, que hidrolisará para dar $NH_3$ e $H^+$. O ânion $I^-$ é a base conjugada do ácido forte HI. Portanto, $I^-$ não hidrolisará e a solução será ácida.
(b) O cátion $Na^+$ não hidrolisa. O íon $NO_2^-$ é a base conjugada do ácido fraco $HNO_2$ e hidrolisará formando $HNO_2$ e $OH^-$. A solução será básica.
(c) $Fe^{3+}$ é um íon metálico pequeno e de carga elevada e hidrolisa para dar íons $H^+$. O $Cl^-$ não hidrolisa. Consequentemente, a solução será ácida.
(d) Ambos os íons $NH_4^+$ e $F^-$ hidrolisarão. As Tabelas 15.3 e 15.4 indicam que o $K_a$ do $NH_4^+$ ($5{,}6 \times 10^{-10}$) é maior do que o $K_b$ para $F^-$ ($1{,}4 \times 10^{-11}$). Portanto, a solução será ácida.

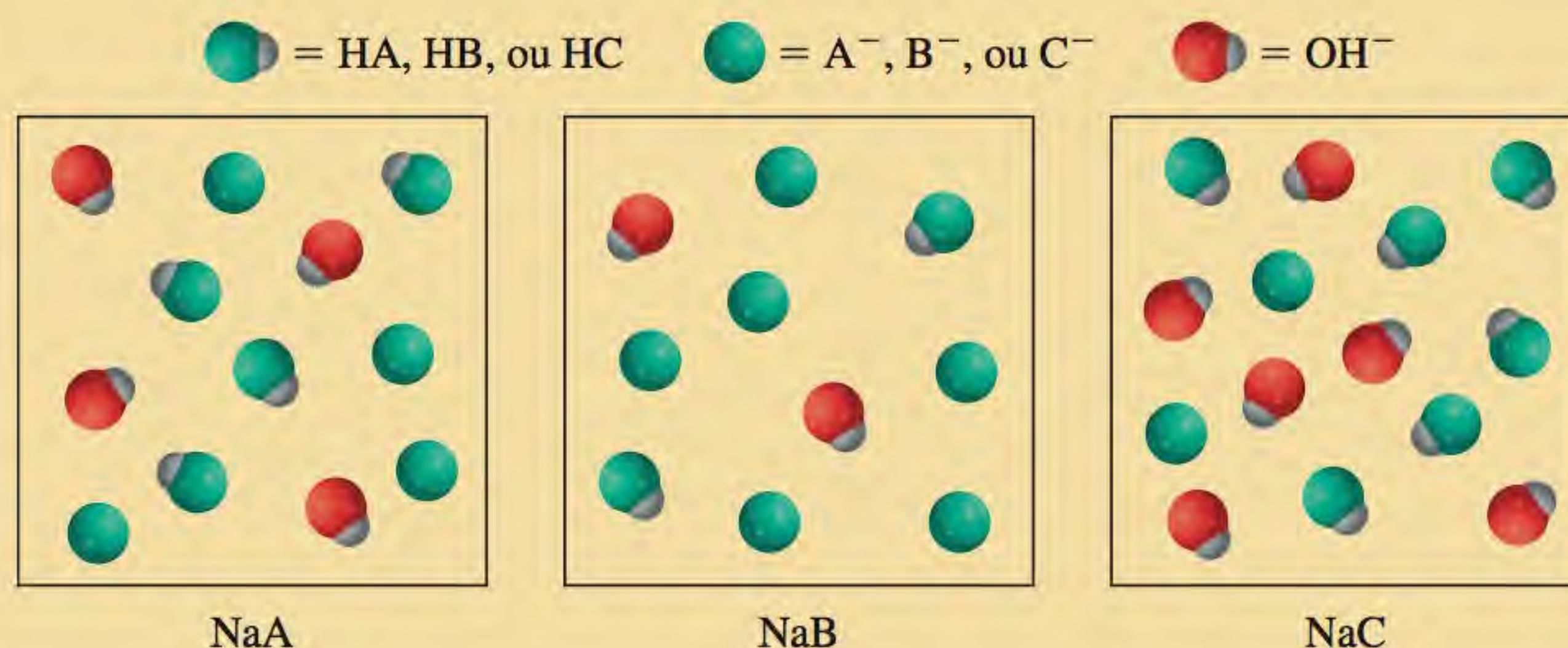
Problemas semelhantes: 15.77, 15.78.

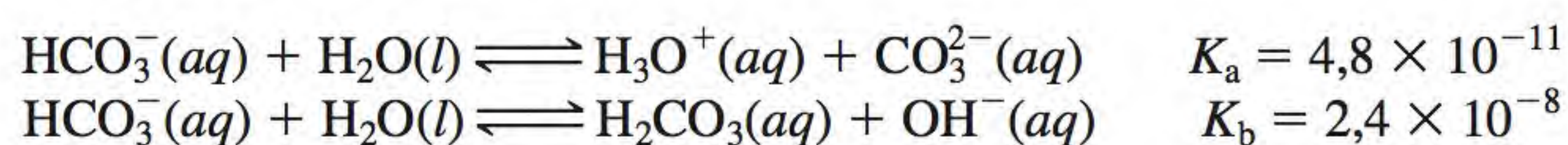
***Exercício*** Preveja se as seguintes soluções são ácidas, básicas ou quase neutras: (a) $LiClO_4$, (b) $Na_3PO_4$, (c) $Bi(NO_3)_3$, (d) $NH_4CN$.

### Revisão de conceitos

Os diagramas apresentados a seguir representam soluções de três sais: NaX (X = A, B ou C). (a) Que $X^-$ tem o ácido conjugado mais fraco? (b) Coloque os três ânions $X^-$ em ordem crescente de suas forças básicas. O íon $Na^+$ e as moléculas de água foram omitidos para simplificar.

= HA, HB, ou HC    = $A^-$, $B^-$, ou $C^-$    = $OH^-$

NaA    NaB    NaC

Finalmente, notamos que alguns ânions podem atuar como ácidos ou como bases. Por exemplo, o íon bicarbonato ($HCO_3^-$) pode se ionizar ou hidrolisar como segue (ver Tabela 15.5):

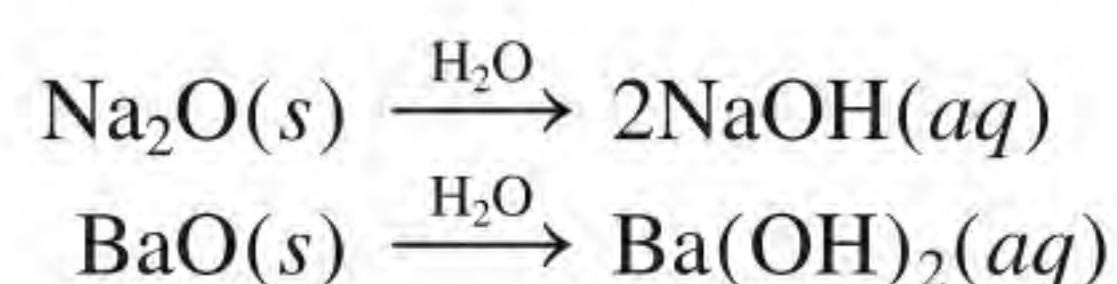
$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_a = 4{,}8 \times 10^{-11}$$
$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2{,}4 \times 10^{-8}$$

Como $K_b > K_a$, prevemos que a reação de hidrólise predomine sobre o processo de ionização. Portanto, uma solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) será básica.

## 15.11 Propriedades ácido-base dos óxidos e hidróxidos

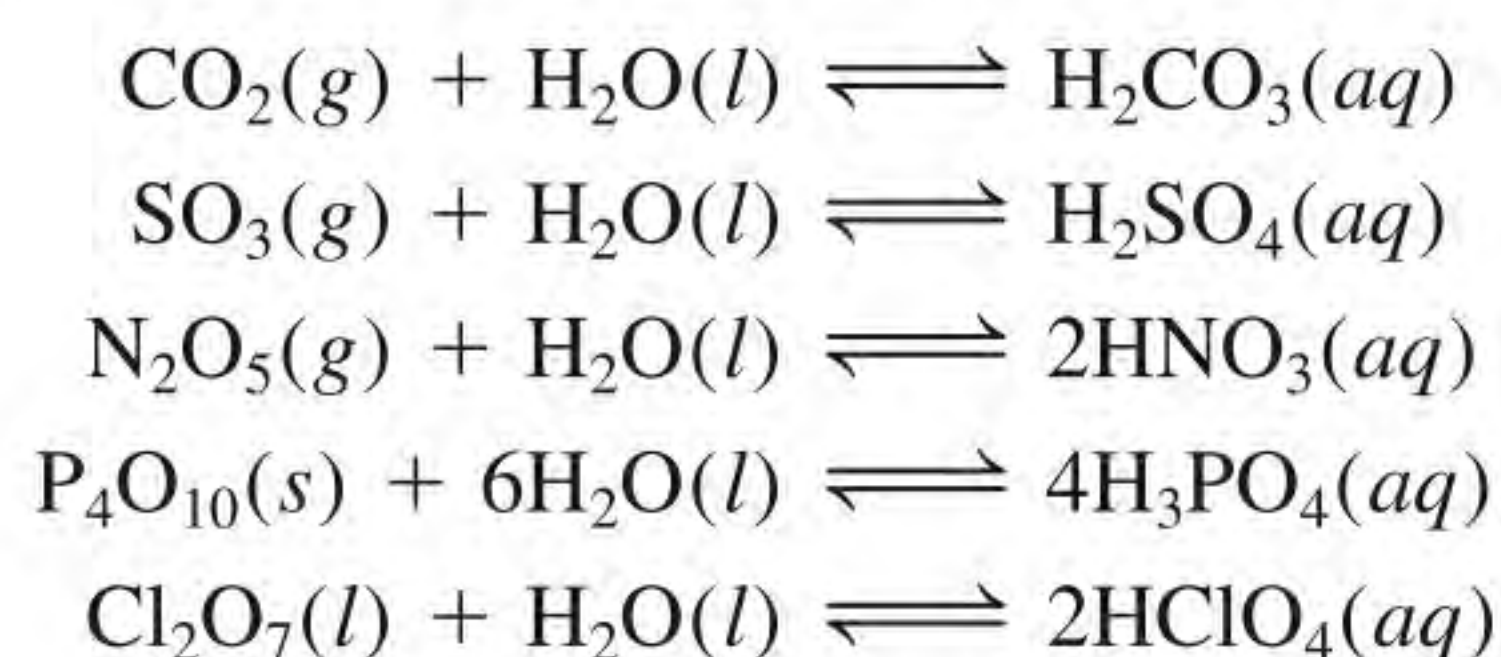
Como vimos no Capítulo 8, os óxidos podem ser classificados como ácidos, básicos ou anfóteros. A nossa discussão de reações ácido-base ficaria incompleta se não examinássemos as propriedades destes compostos.

A Figura 15.8 mostra as fórmulas de alguns óxidos dos elementos representativos nos seus estados de oxidação mais elevados. Note que todos os óxidos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, com exceção do BeO, são básicos. O óxido de berílio e vários óxidos metálicos dos grupos 13 e 14 são anfóteros. Os óxidos não metálicos em que o número de oxidação do elemento representativo é elevado são ácidos (por exemplo, $N_2O_5$, $SO_3$ e $Cl_2O_7$), mas aqueles em que o número de oxidação do elemento representativo é baixo (por exemplo, CO e NO) não têm propriedades ácidas mensuráveis. Não são conhecidos óxidos não metálicos que tenham propriedades básicas.

Os óxidos metálicos básicos reagem com a água para dar hidróxidos metálicos:

$$Na_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2NaOH(aq)$$
$$BaO(s) \xrightarrow{H_2O} Ba(OH)_2(aq)$$

As reações entre óxidos ácidos e água são como segue:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(aq)$$
$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(aq)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons 4H_3PO_4(aq)$$
$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO_4(aq)$$

A reação entre $CO_2$ e $H_2O$ explica por que a água pura exposta ao ar (que contém $CO_2$) atinge, gradualmente, um pH de cerca de 5,5 (Figura 15.9). A reação entre $SO_3$ e $H_2O$ é a principal responsável pela chuva ácida (Figura 15.10).

Abordamos as causas e os efeitos da chuva ácida no Capítulo 20.

Óxido básico
Óxido ácido
Óxido anfótero

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $Li_2O$ | $BeO$ | | | | | | | | | | | $B_2O_3$ | $CO_2$ | $N_2O_5$ | | $OF_2$ | |
| $Na_2O$ | $MgO$ | | | | | | | | | | | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_4O_{10}$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ | |
| $K_2O$ | $CaO$ | | | | | | | | | | | $Ga_2O_3$ | $GeO_2$ | $As_2O_5$ | $SeO_3$ | $Br_2O_7$ | |
| $Rb_2O$ | $SrO$ | | | | | | | | | | | $In_2O_3$ | $SnO_2$ | $Sb_2O_5$ | $TeO_3$ | $I_2O_7$ | |
| $Cs_2O$ | $BaO$ | | | | | | | | | | | $Tl_2O_3$ | $PbO_2$ | $Bi_2O_5$ | $PoO_3$ | $At_2O_7$ | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

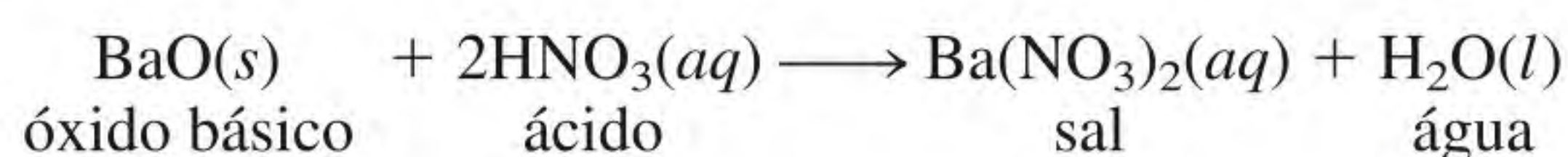
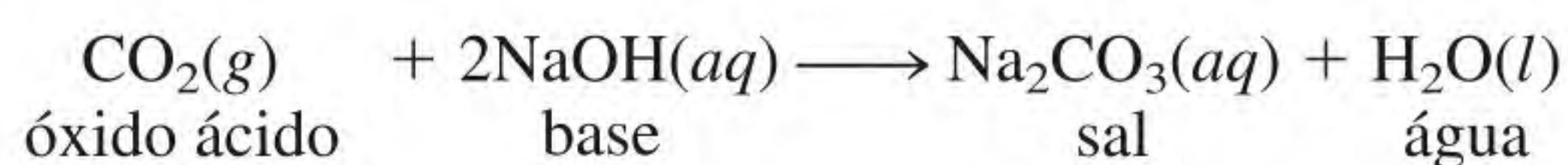
**Figura 15.8** Óxidos dos elementos representativos nos seus estados de oxidação mais elevados.

**Figure 15.9** (Esquerda) Um béquer com água ao qual foram adicionadas algumas gotas do indicador azul de bromotimol. (Direita) À medida que se adiciona gelo seco à água, o $CO_2$ reage e forma ácido carbônico, o que torna a solução ácida e muda a cor de azul para amarelo.

**Figura 15.10** Uma floresta danificada pela chuva ácida.

Reações entre óxidos ácidos e bases e entre óxidos básicos e ácidos assemelham-se a reações ácido-base normais na medida em que os produtos são um sal e água:

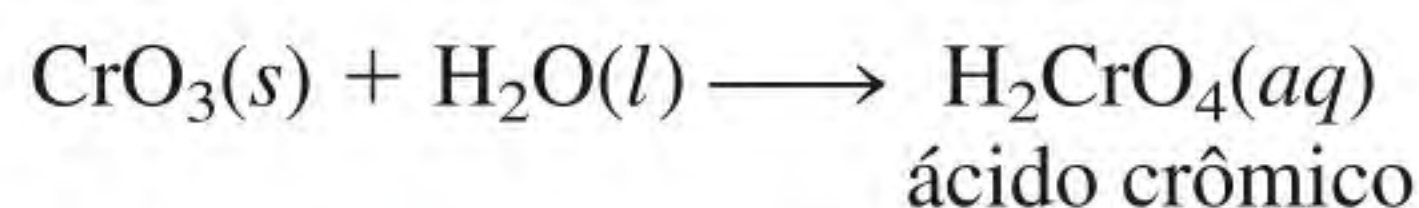
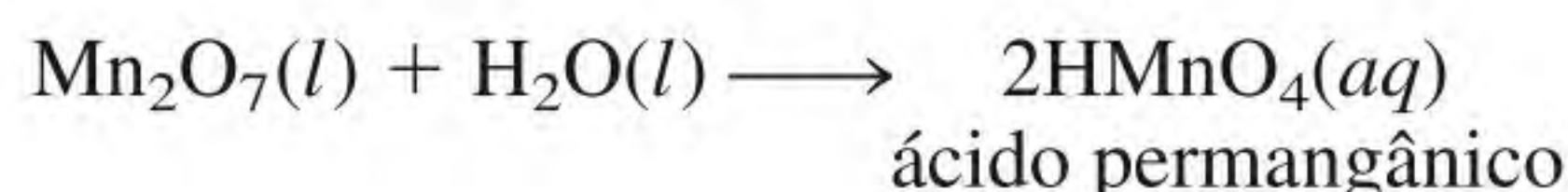
$$\underset{\text{óxido ácido}}{CO_2(g)} + \underset{\text{base}}{2NaOH(aq)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Na_2CO_3(aq)} + \underset{\text{água}}{H_2O(l)}$$

$$\underset{\text{óxido básico}}{BaO(s)} + \underset{\text{ácido}}{2HNO_3(aq)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Ba(NO_3)_2(aq)} + \underset{\text{água}}{H_2O(l)}$$

De acordo com a Figura 15.8, o óxido de alumínio ($Al_2O_3$) é anfótero e pode atuar como óxido ácido ou óxido básico conforme as condições da reação. Por exemplo, $Al_2O_3$ atua como base com o ácido clorídrico, produzindo um sal ($AlCl_3$) e água:

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(aq) \longrightarrow 2AlCl_3(aq) + 3H_2O(l)$$

e como ácido com hidróxido de sódio:

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow 2NaAlO_2(aq) + H_2O\ (l)$$

Alguns óxidos de metais de transição, em que o metal tem um número de oxidação elevado, atuam como óxidos ácidos. Dois exemplos conhecidos são o óxido de manganês (VII) ($Mn_2O_7$) e o óxido de crômio (VI) ($CrO_3$), que reagem ambos com a água para produzir ácidos:

**Quanto mais elevado for o número de oxidação do metal, mais covalente é o composto; quanto mais baixo for o número de oxidação, mais iônico é o composto.**

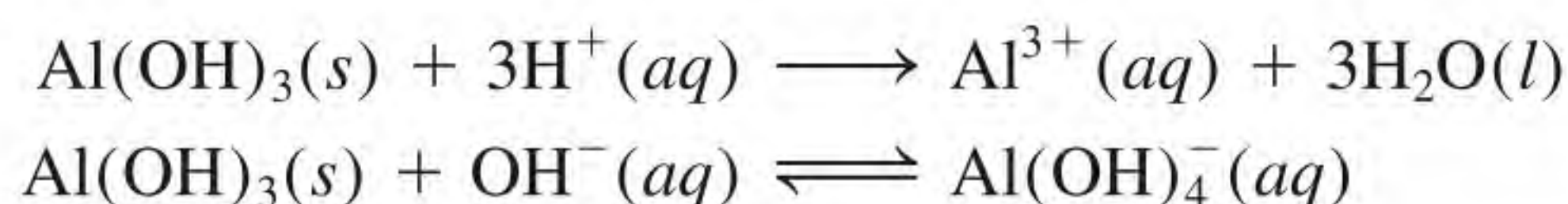
$$Mn_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido permangânico}}{2HMnO_4(aq)}$$

$$CrO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido crômico}}{H_2CrO_4(aq)}$$

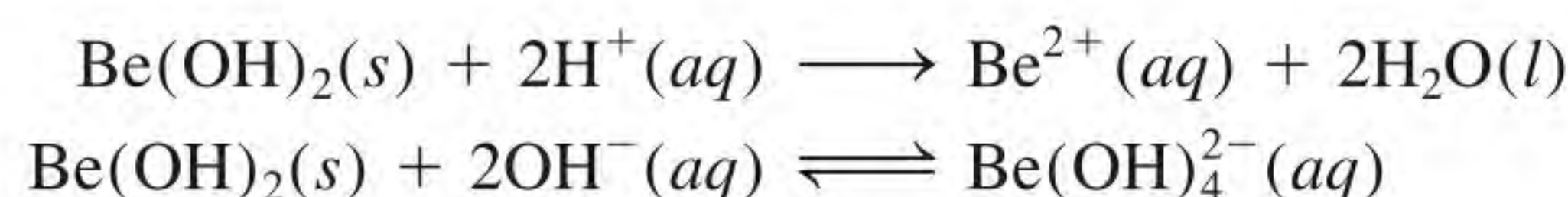
## Hidróxidos básicos e anfóteros

Vimos que os hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos [exceto o $Be(OH)_2$] têm propriedades básicas. Os seguintes hidróxidos têm propriedades anfóteras: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$

e $Cd(OH)_2$. Por exemplo, o hidróxido de alumínio reage tanto com ácidos quanto com bases:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(aq)$$

Todos os hidróxidos anfóteros são insolúveis.

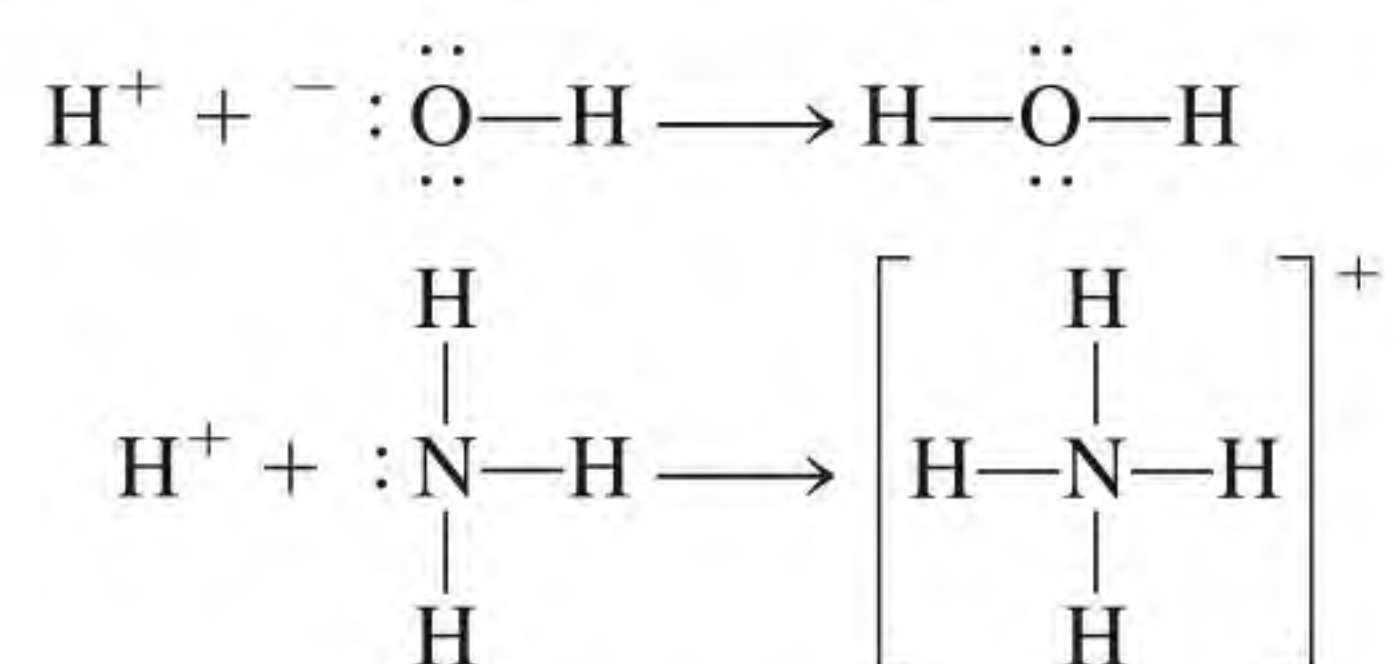
É interessante verificar que o hidróxido de berílio, tal como o hidróxido de alumínio, é anfótero:

$$Be(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Be^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$
$$Be(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Be(OH)_4^{2-}(aq)$$

Trata-se de outro exemplo de relação diagonal entre o berílio e o alumínio (ver p. 350).

## 15.12 Ácidos e bases de Lewis

Até agora discutimos propriedades ácido-base em termos da teoria de Brønsted, a qual defende que uma substância tem de aceitar prótons para ser considerada uma base. Assim, por esta definição, o íon hidróxido e a amônia são bases:

$$H^+ + {}^-:\ddot{\underset{..}{O}}-H \longrightarrow H-\ddot{\underset{..}{O}}-H$$

$$H^+ + :NH_3 \longrightarrow [NH_4]^+$$

Em cada caso, o átomo ao qual o próton vai se ligar possui pelo menos um par de elétrons não compartilhado. Esta propriedade característica de $OH^-$, $NH_3$ e outras bases de Brønsted sugere uma definição mais geral de ácidos e bases.

**Os ácidos de Lewis são deficientes em elétrons (cátions) ou o átomo central tem um orbital de valência vazio.**

Em 1932, o químico norte-americano G. N. Lewis formulou essa definição. Ele estabeleceu aquilo que agora chamamos de ***base de Lewis*** como *uma substância que pode doar um par de elétrons*. Um ***ácido de Lewis*** *é uma substância que pode aceitar um par de elétrons*. Por exemplo, na protonação da amônia, $NH_3$ atua como base de Lewis porque cede um par de elétrons ao próton $H^+$, que atua como ácido de Lewis ao aceitar o par de elétrons. Uma reação ácido-base de Lewis é, portanto, uma reação que envolve a doação de um par de elétrons de uma espécie para outra. Esta reação não produz um sal e água.

O significado do conceito de Lewis é mais geral que outras definições. As reações ácido-base de Lewis incluem muitas reações que não envolvem ácidos de Brønsted. Considere, por exemplo, a reação entre trifluoreto de boro ($BF_3$) e amônia para formar um aduto (Figura 15.11):

**Figura 15.11** Uma reação ácido-base de Lewis envolvendo $BF_3$ e $NH_3$.

$$\underset{\text{ácido}}{BF_3} + \underset{\text{base}}{:NH_3} \longrightarrow F_3B-NH_3$$

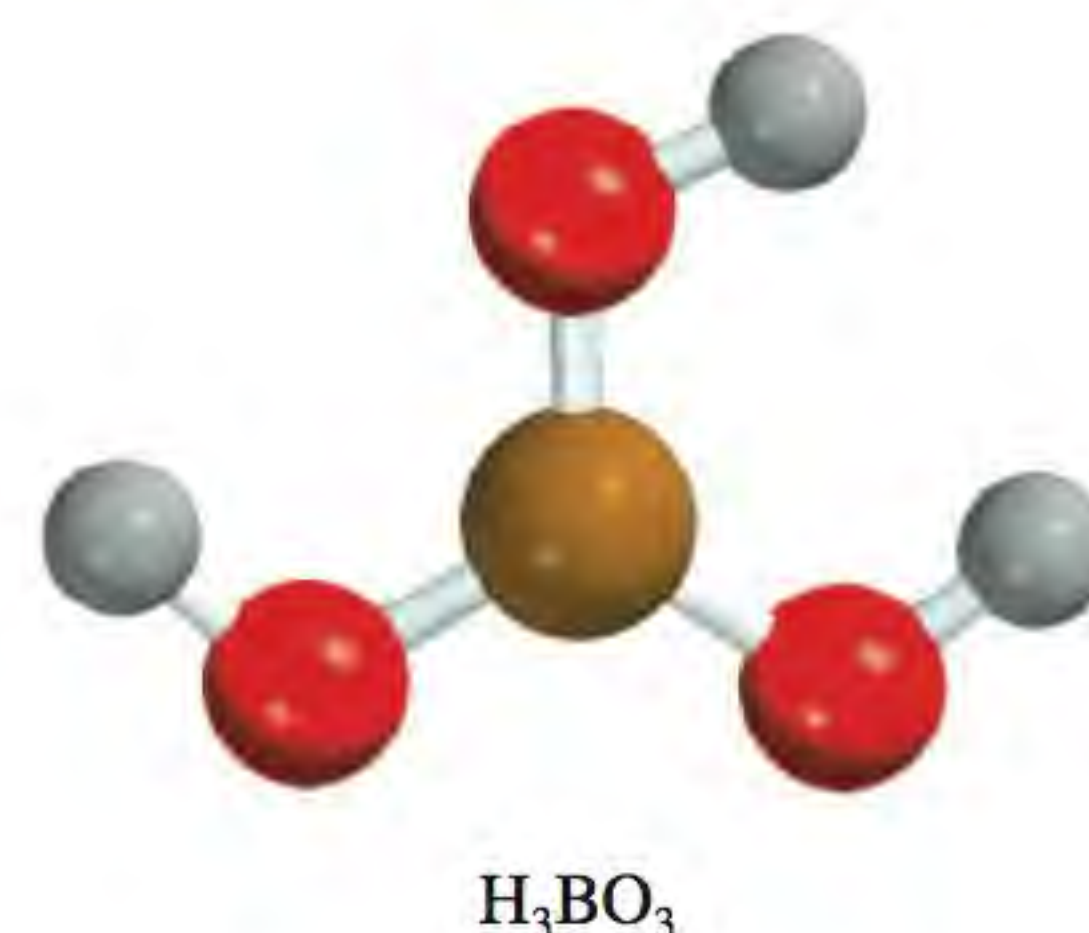
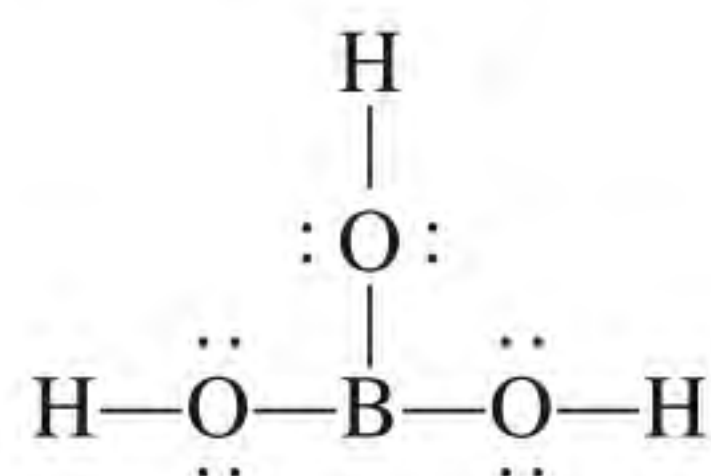
**Forma-se sempre uma ligação covalente coordenada (ver p. 395) em uma reação ácido-base de Lewis.**

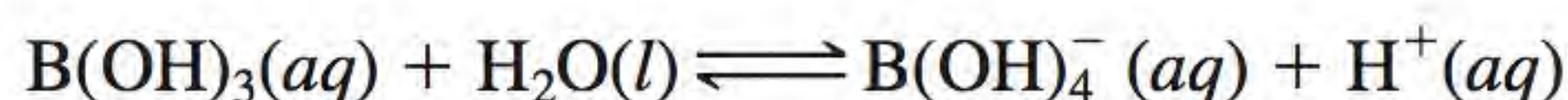
Na Seção 10.4 vimos que o átomo de B em $BF_3$ tem hibridização $sp^2$. O orbital vazio $2p_z$ não hibridizado aceita o par de elétrons de $NH_3$. Assim, $BF_3$ funcio-

na como ácido, de acordo com a definição de Lewis, apesar de não conter um próton ionizável. Note que se forma uma ligação covalente coordenada entre os átomos de B e de N, como acontece em todas as reações ácido-base de Lewis.

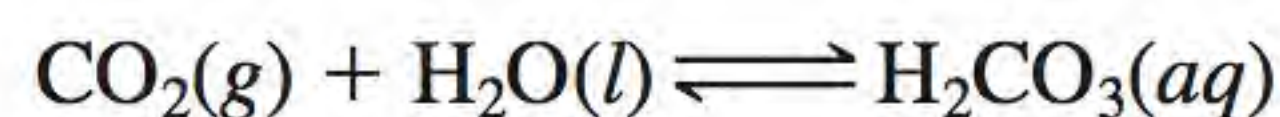
Outro ácido de Lewis que contém boro é o ácido bórico. O ácido bórico (um ácido fraco usado como colírio) é um oxiácido com a seguinte estrutura:

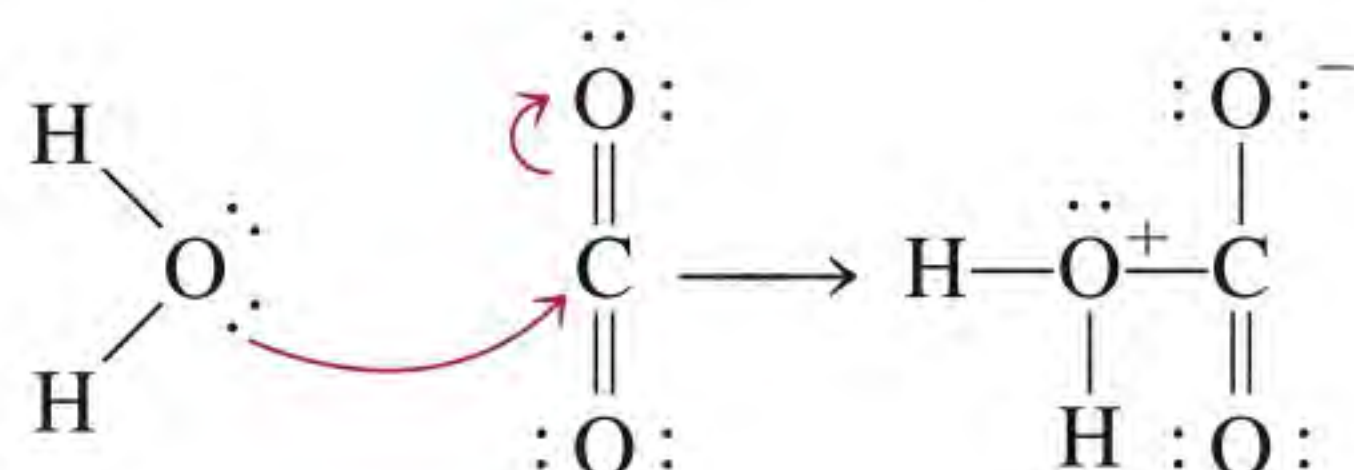
```
          H
          |
        : O :
  ..      |      ..
H—O—B—O—H
  ..             ..
```

$H_3BO_3$

O ácido bórico não se ioniza em água para dar o íon $H^+$. A sua reação com a água é

$$B(OH)_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(aq) + H^+(aq)$$

Nesta reação ácido-base de Lewis, o ácido bórico aceita um par de elétrons do íon hidróxido que é derivado da molécula de $H_2O$.

A hidratação do dióxido de carbono para produzir ácido carbônico é

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

e pode ser entendida, no contexto de Lewis, da seguinte maneira: a primeira etapa envolve a doação de um par de elétrons isolado do átomo de oxigênio de $H_2O$ para o átomo de carbono do $CO_2$. Fica vago um orbital do átomo de C, que pode aceitar o par isolado ao remover o par de elétrons da ligação pi de C—O. Estes desvios de elétrons são indicados pelas setas curvas.

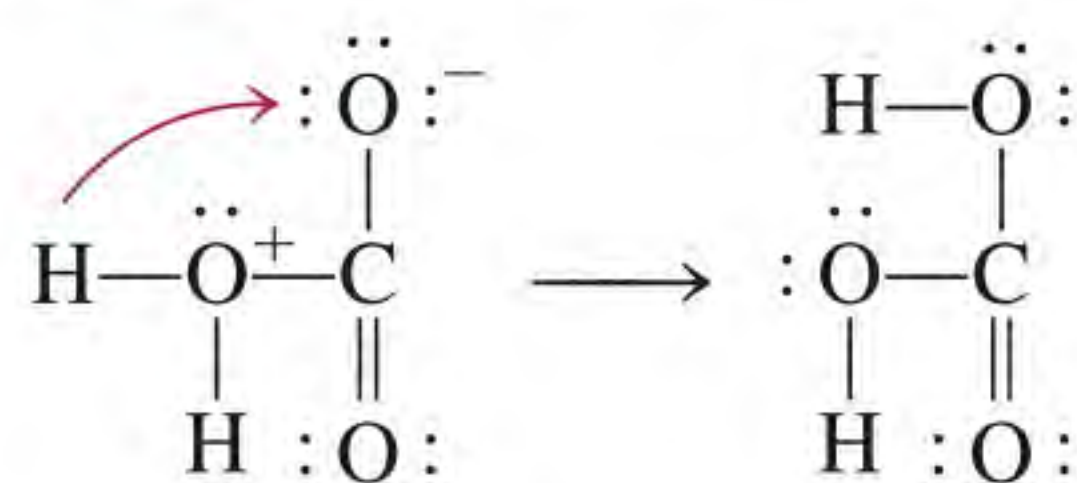
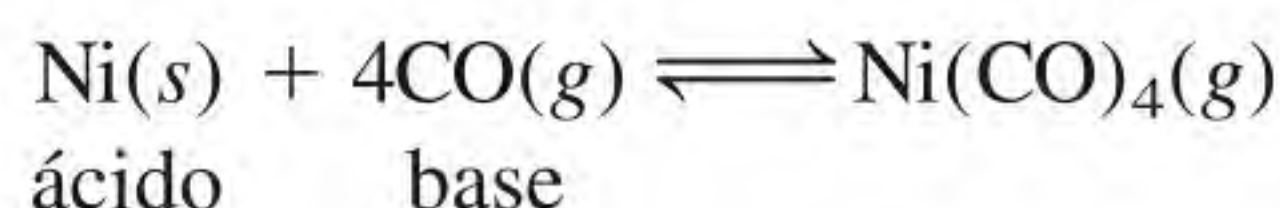
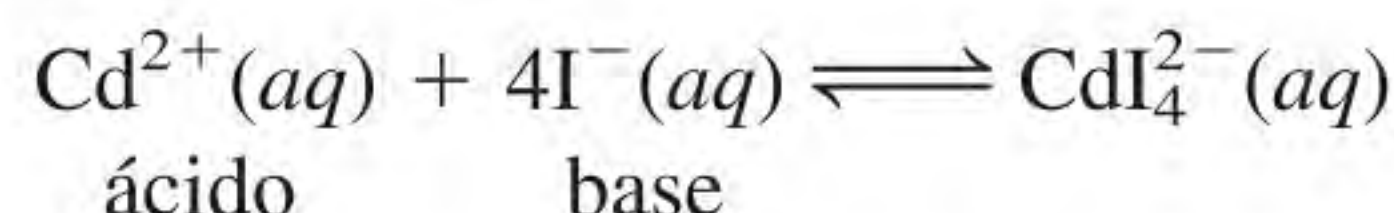
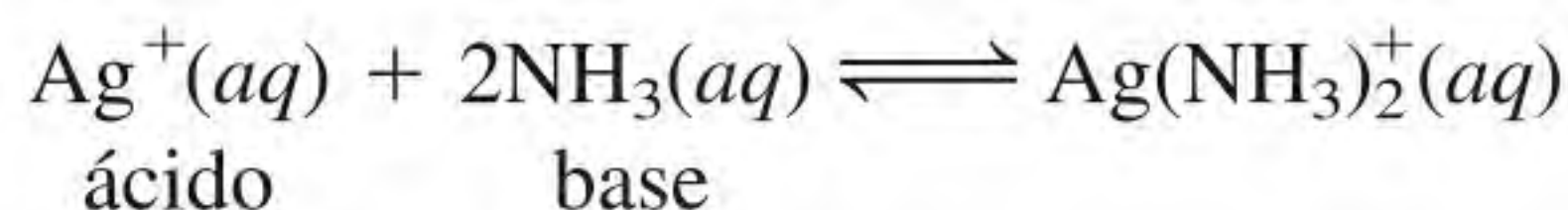
```
                ..                       ..
H              :O:                      :O:⁻
  \             ‖                 ..     |
   O:           C      ⟶      H—O⁺—C
  /             ‖                 |      ‖
H              :O:                H     :O:
```

Portanto, $H_2O$ é uma base de Lewis e $CO_2$ é um ácido de Lewis. Em seguida, um próton é transferido para o átomo de O com carga negativa para formar $H_2CO_3$.

```
          ..                ..
         :O:⁻           H—O:
   ..     |              ..  |
H—O⁺—C      ⟶      :O—C
   |      ‖              |   ‖
   H     :O:             H  :O:
```

Outros exemplos de reações ácido-base de Lewis são

$$\underset{\text{ácido}}{Ag^+(aq)} + \underset{\text{base}}{2NH_3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{Cd^{2+}(aq)} + \underset{\text{base}}{4I^-(aq)} \rightleftharpoons CdI_4^{2-}(aq)$$

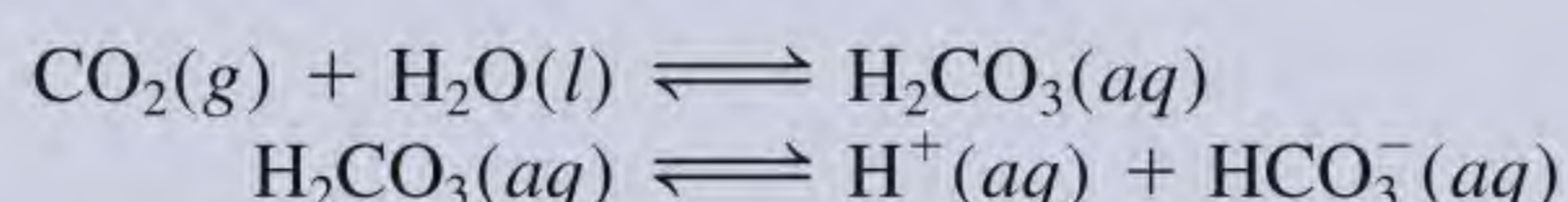
$$\underset{\text{ácido}}{Ni(s)} + \underset{\text{base}}{4CO(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

É importante notar que a hidratação de íons de metal em solução é em si mesma uma reação ácido-base de Lewis (ver Figura 15.7). Portanto, quando o sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$) se dissolve em água, cada íon $Cu^{2+}$ é associado a seis moléculas de água como $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Neste caso, o íon $Cu^{2+}$ age como o ácido e as moléculas de água, como a base.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Antiácidos e o balanço de pH no estômago

Um adulto médio produz cerca de 2 a 3 L de suco gástrico por dia. O suco gástrico é um fluido digestivo ácido produzido pelas glândulas da membrana mucosa que reveste o estômago e contém ácido clorídrico, entre outras substâncias. O pH do suco gástrico é cerca de 1,5, o que corresponde a uma concentração de ácido clorídrico de 0,03 *M* – concentração suficientemente forte para dissolver zinco metálico! Qual é o objetivo deste meio de acidez elevada? De onde provêm os íons $H^+$? O que acontece quando há excesso de íons $H^+$ no estômago?

Está representado aqui um diagrama simplificado do estômago. O revestimento interior é formado por células parietais, que se fundem para formar junções firmes. O interior das células está protegido da vizinhança pelas membranas celulares. Estas membranas permitem a passagem de água e de moléculas neutras do estômago, mas geralmente bloqueiam o movimento de íons, como $H^+$, $Na^+$, $K^+$ e $Cl^-$. Os íons $H^+$ resultam do ácido carbônico ($H_2CO_3$) formado por hidratação do $CO_2$, um produto final do metabolismo:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Estas reações ocorrem no plasma sanguíneo que banha as células da mucosa. Os íons $H^+$ movem-se através da membrana para o interior do estômago por um processo conhecido como *transporte ativo*. (Os processos de transporte ativo são ajudados por enzimas). Um número igual de íons $Cl^-$ também se move do plasma sanguíneo para o estômago a fim de manter a eletroneutralidade. Uma vez no estômago, a maioria destes íons não pode difundir outra vez, regressando para o plasma sanguíneo através das membranas celulares.

O objetivo da elevada acidez no estômago é digerir os alimentos e ativar certas enzimas digestivas. Comer estimula a secreção de íons $H^+$. Uma pequena fração destes íons normalmente é reabsorvida pela mucosa, provocando pequenas hemorragias. Cerca de um milhão de células são vertidas por minuto por esse revestimento e o conteúdo do estômago é completamente renovado de três em três dias, aproximadamente. Contudo, se o conteúdo ácido é excessivamente elevado, o constante fluxo de íons $H^+$ através da membrana de regresso para o plasma sanguíneo pode provocar contrações musculares, dores, inchaço, inflamação e perda de sangue.

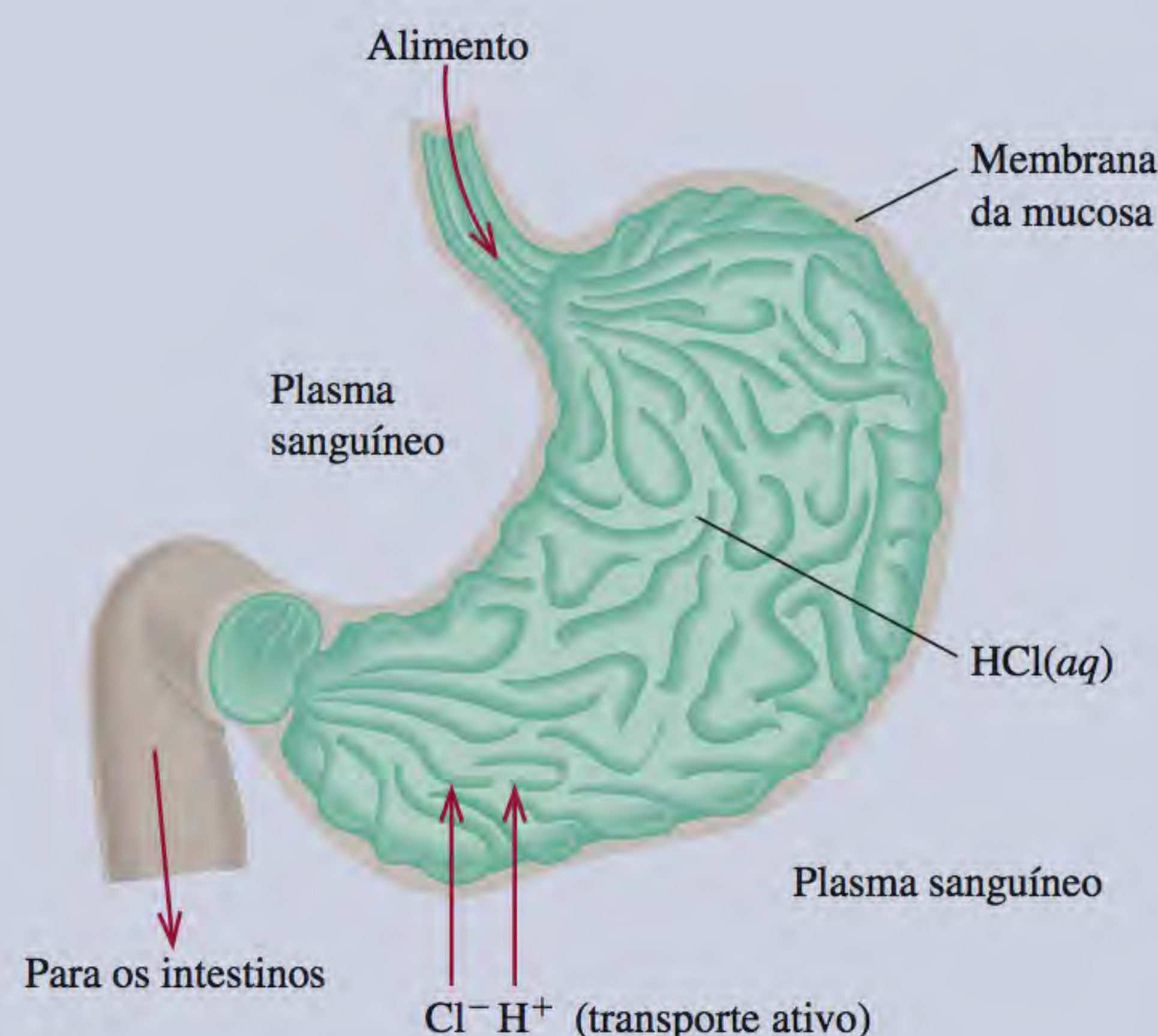
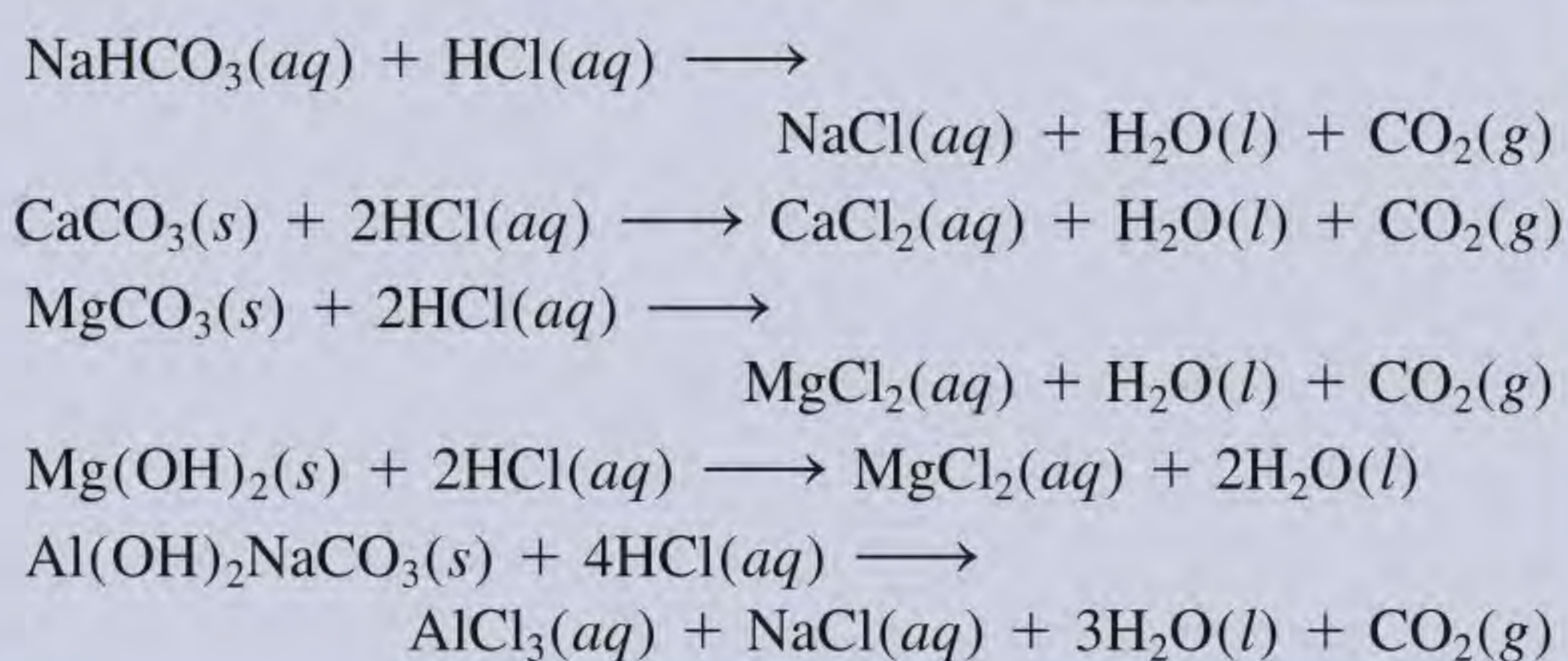



Diagrama simplificado do estômago humano.

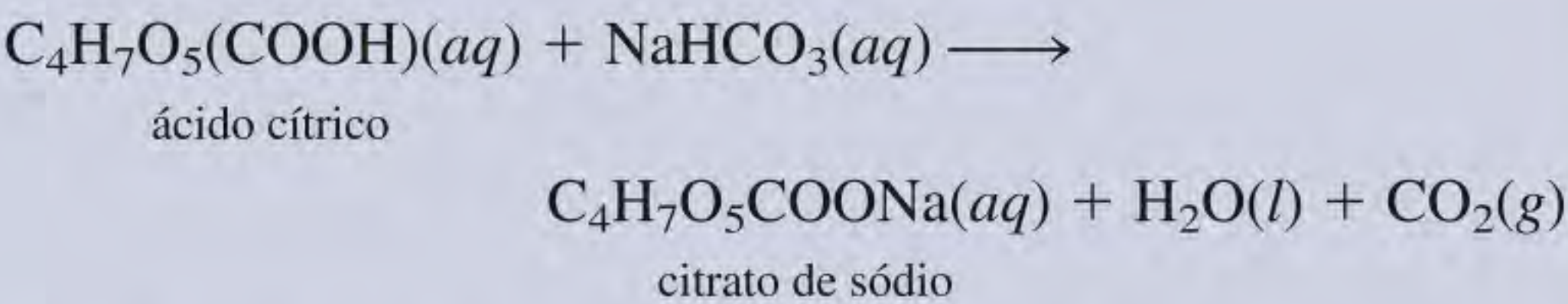
Uma maneira de reduzir temporariamente a concentração de íons $H^+$ no estômago é tomar antiácidos. A principal função dos antiácidos é neutralizar o excesso de HCl no suco gástrico. O quadro na página 709 apresenta os ingredientes ativos de alguns antiácidos comuns. As reações pelas quais estes antiácidos neutralizam o ácido do estômago são as seguintes:

$$NaHCO_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$MgCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$
$$Al(OH)_2NaCO_3(s) + 4HCl(aq) \longrightarrow AlCl_3(aq) + NaCl(aq) + 3H_2O(l) + CO_2(g)$$

Quando um comprimido de Alka-Seltzer se dissolve na água, os íons de carbonato ali presentes reagem com o componente ácido, produzindo o gás dióxido de carbono.

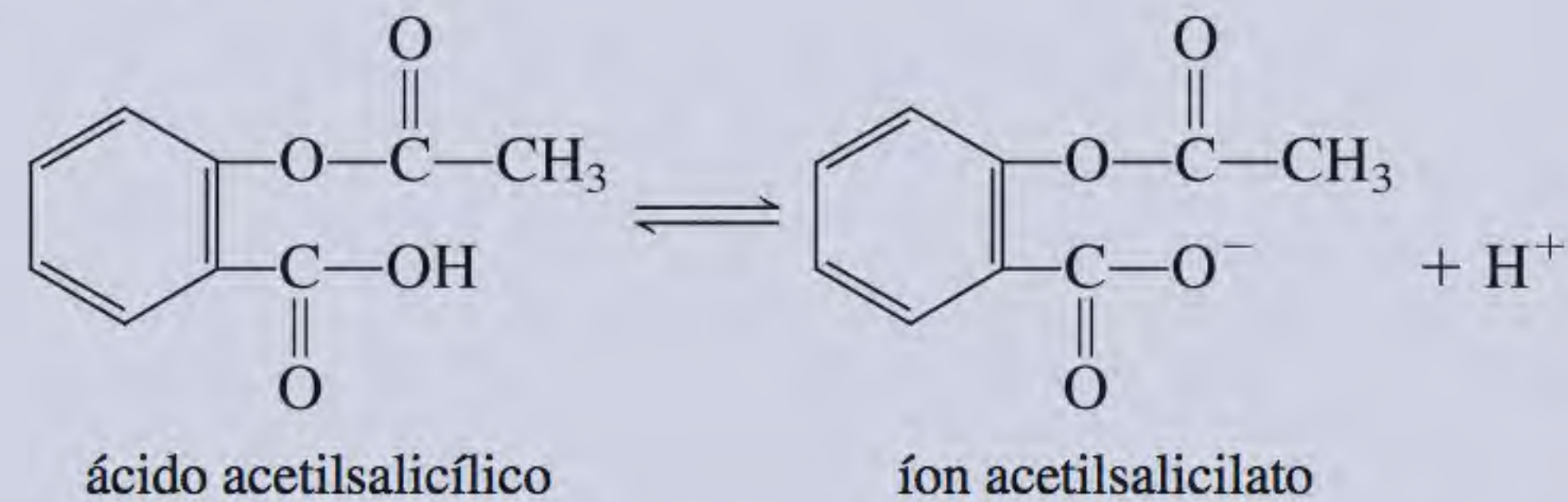
**Algumas composições comerciais comuns de antiácidos**

| Nome comercial | Ingredientes ativos |
|---|---|
| Alka-2 | Carbonato de cálcio |
| Alka-Seltzer | Aspirina, bicarbonato de sódio, ácido cítrico |
| Bufferin | Aspirina, carbonato de magnésio, glicinato de alumínio |
| Aspirina tamponada | Aspirina, carbonato de magnésio, glicina-hidróxido de alumínio |
| Leite de magnésia | Hidróxido de magnésio |
| Konpensan | Di-hidroxicarbonato de alumínio e sódio |
| Tums | Carbonato de cálcio |

O $CO_2$ liberado pela maioria destas reações aumenta a pressão do gás no estômago, fazendo a pessoa arrotar. A efervescência quando se dissolve uma pastilha de Alka-Seltzer em água se deve ao dióxido de carbono liberado pela reação entre o ácido cítrico e o bicarbonato de sódio:

$$\underset{\text{ácido cítrico}}{C_4H_7O_5(COOH)(aq)} + NaHCO_3(aq) \longrightarrow \underset{\text{citrato de sódio}}{C_4H_7O_5COONa(aq)} + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Esta ação ajuda a dispersar os ingredientes e até intensifica o sabor da solução.

A mucosa do estômago também é prejudicada pela ação da aspirina, cujo nome químico é ácido acetilsalicílico. A própria aspirina é um ácido moderadamente fraco:

$$\underset{\text{ácido acetilsalicílico}}{C_6H_4(O{-}CO{-}CH_3)(CO{-}OH)} \rightleftharpoons \underset{\text{íon acetilsalicilato}}{C_6H_4(O{-}CO{-}CH_3)(CO{-}O^-)} + H^+$$

Na presença de elevada concentração de íons $H^+$ no estômago, este ácido permanece principalmente não ionizado. Uma molécula relativamente apolar, o ácido acetilsalicílico tem a capacidade de penetrar nas membranas que também são constituídas por moléculas apolares. Contudo, dentro da membrana há muitas pequenas cavidades e quando uma molécula de ácido acetilsalicílico penetra em uma delas, ioniza-se em $H^+$ e íons acetilsalicilato. Estas espécies iônicas ficam presas na região interna da membrana. O aumento de íons produzido deste modo enfraquece a estrutura da membrana e finalmente causa sangramento. Perdem-se habitualmente cerca de 2 mL de sangue a cada comprimido de aspirina que se toma, quantidade essa que é em geral considerada inofensiva. Contudo, a ação da aspirina pode resultar em hemorragias graves em certas pessoas. É interessante notar que a presença de álcool torna o ácido acetilsalicílico ainda mais solúvel na membrana, aumentando a possibilidade de sangramento.

Embora a definição de Lewis de ácidos e bases tenha mais significado por sua generalidade, normalmente falamos em "ácido" e "base" em termos da definição de Brønsted. O termo "ácido de Lewis" é geralmente reservado para substâncias que podem aceitar um par de elétrons mas não contêm átomos de hidrogênio ionizáveis.

O Exemplo 15.15 classifica ácidos de Lewis e bases de Lewis.

## Exemplo 15.15

Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis em cada uma das seguintes reações:

(a) $C_2H_5OC_2H_5 + AlCl_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2OAlCl_3$

(b) $Hg^{2+}(aq) + 4CN^-(aq) \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}\ (aq)$

***Estratégia*** Nas reações ácido-base de Lewis, o ácido é geralmente um cátion ou uma molécula deficiente em elétrons, enquanto a base é um ânion ou uma molécula contendo um átomo com pares isolados. (a) Desenhe a estrutura molecular de $C_2H_5OC_2H_5$. Qual é o estado de hibridização de Al em $AlCl_3$? (b) Qual dos íons tem probabilidade de ser um receptor de elétrons? Um doador de elétrons?

***Resolução*** (a) O Al tem hibridização $sp^2$ em $AlCl_3$ com um orbital $2p_z$ vazio. É deficiente em elétrons, compartilhando apenas 6 elétrons. Portanto, o átomo de Al tem tendência a ganhar dois elétrons para completar o seu octeto. Esta propriedade torna o $AlCl_3$ um ácido de Lewis. Por outro lado, os pares isolados do átomo de oxigênio do $C_2H_5OC_2H_5$ fazem do composto uma base de Lewis:

Quais são as cargas formais em Al e em O no produto?

(b) Aqui os íons $Hg^{2+}$ aceitam quatro pares de elétrons dos íons $CN^-$. Portanto, $Hg^{2+}$ é o ácido de Lewis e $CN^-$ é a base de Lewis.

Problema semelhante: 15.94.

***Exercício*** Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis na reação

$$Co^{3+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}\ (aq)$$

## Equações-chave

$K_w = [H^+][OH^-]$ (15.3) Constante do produto iônico da água.

$pH = -\log [H^+]$ (15.4) Definição de pH de uma solução.

$[H^+] = 10^{-pH}$ (15.5) Cálculo da concentração do íon $H^+$ a partir do pH.

$pOH = -\log [OH^-]$ (15.7) Definição de pOH de uma solução.

$[OH^-] = 10^{-pOH}$ (15.8) Cálculo da concentração do íon $OH^-$ a partir do pOH.

$pH + pOH = 14{,}00$ (15.9) Outra forma da Equação (15.3).

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{\text{concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{concentração inicial do ácido}} \times 100\% \quad (15.11)$$

$K_aK_b = K_w$ (15.12) Relação entre constantes de ionização ácida e básica de um par ácido-base conjugado.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Os ácidos de Brønsted cedem prótons e as bases de Brønsted aceitam prótons. Estas são as definições normalmente atribuídas aos termos ácido e base.
2. A acidez de uma solução aquosa é expressa pelo valor do seu pH, definido como o logaritmo da concentração do íon hidrogênio (em mol/L) com sinal negativo.
3. A 25°C, uma solução ácida tem pH $< 7$, uma solução básica tem pH $> 7$ e uma solução neutra tem pH $= 7$.
4. Os ácidos $HClO_4$, HI, HBr, HCl, $H_2SO_4$ (primeira etapa da ionização) e $HNO_3$ são classificados como ácidos fortes em solução aquosa. Bases fortes em solução aquosa incluem hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (exceto berílio).
5. A constante de ionização ácida $K_a$ aumenta com a força do ácido. Analogamente, $K_b$ exprime a força das bases.
6. A porcentagem de ionização é outra medida da força dos ácidos. Quanto mais diluída for a solução de um ácido fraco, maior é a porcentagem de ionização do ácido.
7. O produto da constante de ionização de um ácido e da constante de ionização da sua base conjugada é igual à constante do produto iônico da água.
8. As forças relativas dos ácidos podem ser explicadas qualitativamente em termos das suas estruturas moleculares.
9. Os sais em geral são eletrólitos fortes e dissociam-se completamente em íons em solução. A reação destes íons com a água, chamada hidrólise salina, pode produzir soluções ácidas ou básicas. Na hidrólise salina, as bases conjugadas de ácidos fracos dão soluções básicas e os ácidos conjugados de bases fracas dão soluções ácidas.
10. Íons de metais pequenos e de carga elevada, como $Al^{3+}$ e $Fe^{3+}$, hidrolisam-se formando soluções ácidas.
11. Os óxidos podem ser classificados como ácidos, básicos ou anfóteros. Os hidróxidos de metais são básicos ou anfóteros.
12. Os ácidos de Lewis aceitam pares de elétrons e as bases de Lewis cedem pares de elétrons. O termo "ácido de Lewis" é geralmente reservado para substâncias que podem aceitar pares de elétrons mas não contêm átomos de hidrogênio ionizáveis.

## Palavras-chave



## Questões e problemas*

### Ácidos e bases de Brønsted

***Questões de revisão***

**15.1** Defina ácidos e bases de Brønsted. Dê um exemplo de um par conjugado em uma reação ácido-base.

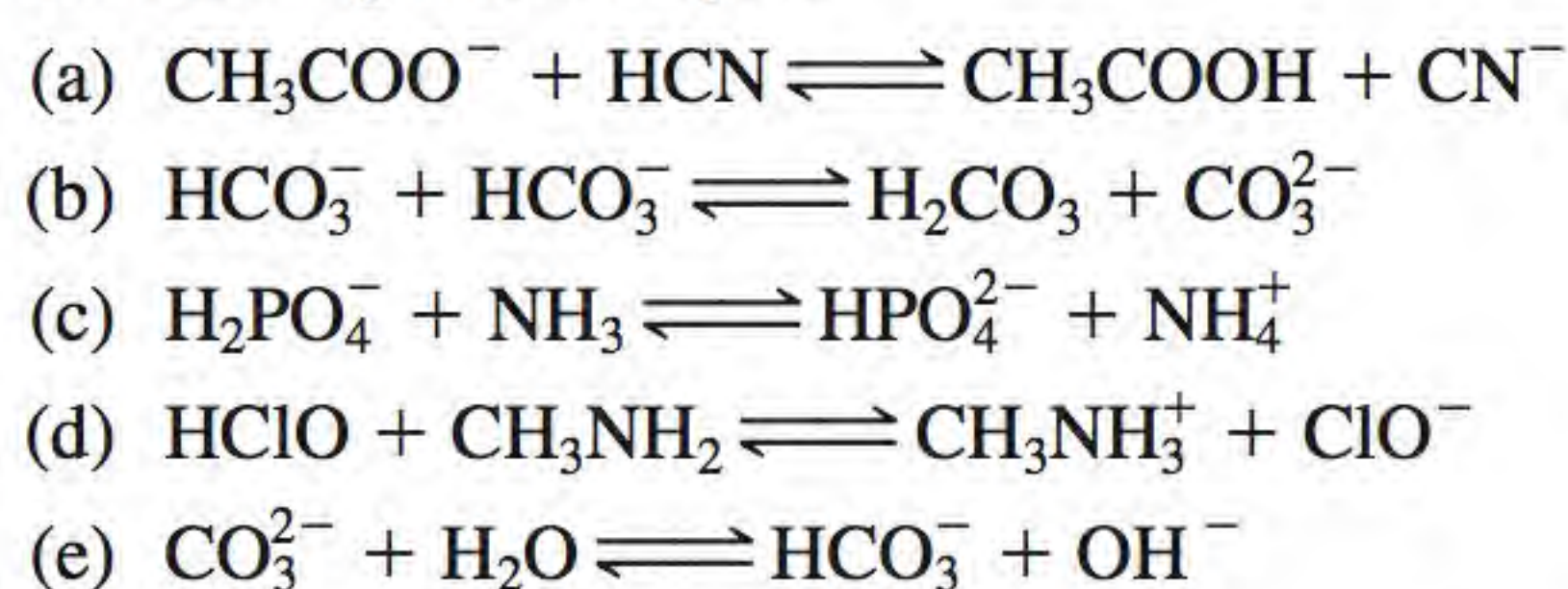
**15.2** Para uma espécie atuar como base de Brønsted, um dos seus átomos deve possuir um par de elétrons isolado. Por quê?

***Problemas***

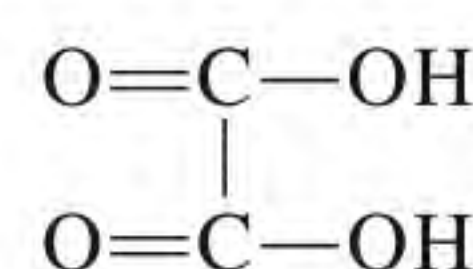
**15.3** Classifique cada uma das seguintes espécies como ácido ou base de Brønsted ou ambos: (a) $H_2O$, (b) $OH^-$, (c) $H_3O^+$, (d) $NH_3$, (e) $NH_4^+$, (f) $NH_2^-$, (g) $NO_3^-$, (h) $CO_3^{2-}$, (i) HBr, (j) HCN.

**15.4** Escreva as fórmulas das bases conjugadas dos seguintes ácidos: (a) $HNO_2$, (b) $H_2SO_4$, (c) $H_2S$, (d) HCN, (e) HCOOH (ácido fórmico).

**15.5** Identifique os pares ácido-base conjugados em cada uma das seguintes reações:

(a) $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$
(b) $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
(c) $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$
(d) $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$
(e) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

**15.6** Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de cada uma das seguintes bases: (a) $HS^-$, (b) $HCO_3^-$, (c) $CO_3^{2-}$, (d) $H_2PO_4^-$, (e) $HPO_4^{2-}$, (f) $PO_4^{3-}$, (g) $HSO_4^-$, (h) $SO_4^{2-}$, (i) $SO_3^{2-}$.

**15.7** O ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) tem a seguinte estrutura:

```
O=C—OH
  |
O=C—OH
```

Uma solução de ácido oxálico contém as seguintes espécies em várias concentrações: $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ e $H^+$. (a) Desenhe estruturas de Lewis de $HC_2O_4^-$ e $C_2O_4^{2-}$. (b) Das quatro espécies anteriores,

* Se nada se disser em contrário, considera-se a temperatura de 25°C.

quais podem atuar somente como ácidos? E somente como bases? E tanto como ácidos quanto como bases?

**15.8** Escreva as fórmulas da base conjugada de cada um dos seguintes ácidos: (a) $CH_2ClCOOH$, (b) $HIO_4$, (c) $H_3PO_4$, (d) $H_2PO_4^-$, (e) $HPO_4^{2-}$, (f) $H_2SO_4$, (g) $HSO_4^-$, (h), $HIO_3$, (i) $HSO_3^-$, (j) $NH_4^+$, (k) $H_2S$, (l) $HS^-$, (m) HClO.

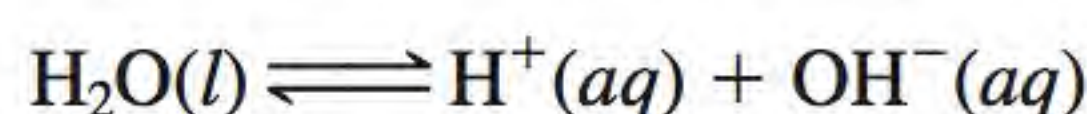
## Propriedades ácido-base da água

***Questões de revisão***

**15.9** Qual é a constante do produto iônico da água?

**15.10** Escreva uma equação que relacione $[H^+]$ com $[OH^-]$ em solução a 25°C.

**15.11** A constante do produto iônico da água é $1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25°C e $3{,}8 \times 10^{-14}$ a 40°C. A reação direta

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

será endotérmica ou exotérmica?

## pH – uma medida de acidez

***Questões de revisão***

**15.12** Defina pH. Por que os químicos geralmente preferem discutir a acidez de uma solução em termos do pH e não da concentração do íon hidrogênio, $[H^+]$?

**15.13** O pH de uma solução é 6,7. É possível concluir que a solução é ácida apenas com este dado? Se a resposta for não, que informações você precisaria? O pH de uma solução pode ser zero ou negativo? Se a resposta for sim, dê exemplos.

**15.14** Defina pOH. Escreva a equação que relaciona o pH com o pOH.

***Problemas***

**15.15** Calcule a concentração de íons $OH^-$ em uma solução de HCl $1{,}4 \times 10^{-3}$ *M*.

**15.16** Calcule a concentração de íons $H^+$ em uma solução de NaOH 0,62 *M*.

**15.17** Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções: (a) HCl 0,0010 *M*, (b) KOH 0,76 *M*.

**15.18** Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções: (a) $Ba(OH)_2$ $2{,}8 \times 10^{-4}$ *M*, (b) $HNO_3$ $5{,}2 \times 10^{-4}$ *M*.

**15.19** Calcule a concentração do íon hidrogênio, em mol/L, das soluções com os seguintes valores de pH: (a) 2,42, (b) 11,21, (c) 6,96, (d) 15,00.

**15.20** Calcule a concentração do íon hidrogênio, em mol/L, de cada uma das seguintes soluções: (a) uma solução cujo pH é 5,20, (b) uma solução de pH 16,00, (c) uma solução cuja concentração de hidróxido é $3{,}7 \times 10^{-9}$ *M*.

**15.21** Complete a seguinte tabela para uma solução:

| pH | $[H^+]$ | A solução é |
|---|---|---|
| <7 | | |
| | $<1{,}0 \times 10^{-7}$ *M*⁻ | |
| | | Neutra |

**15.22** Complete as frases com as palavras *ácida*, *básica* ou *neutra*:

(a) pOH > 7; a solução é

(b) pOH = 7; a solução é

(c) pOH < 7; a solução é

**15.23** O pOH de uma solução de uma base forte é 1,88 a 25°C. Calcule a concentração da base (a) se a base for KOH e (b) se a base for $Ba(OH)_2$.

**15.24** Calcule o número de mols de KOH em 5,50 mL de uma solução de KOH 0,360 *M*. Qual é o pOH da solução?

**15.25** Que massa (em gramas) de NaOH é necessária para preparar 546 mL de uma solução de pH 10,00?

**15.26** Preparou-se uma solução dissolvendo 18,4 g de HCl em 662 mL de água. Calcule o pH da solução. (Suponha que o volume permanece constante.)

## Força de ácidos e bases

***Questões de revisão***

**15.27** Explique o que é a força de um ácido.

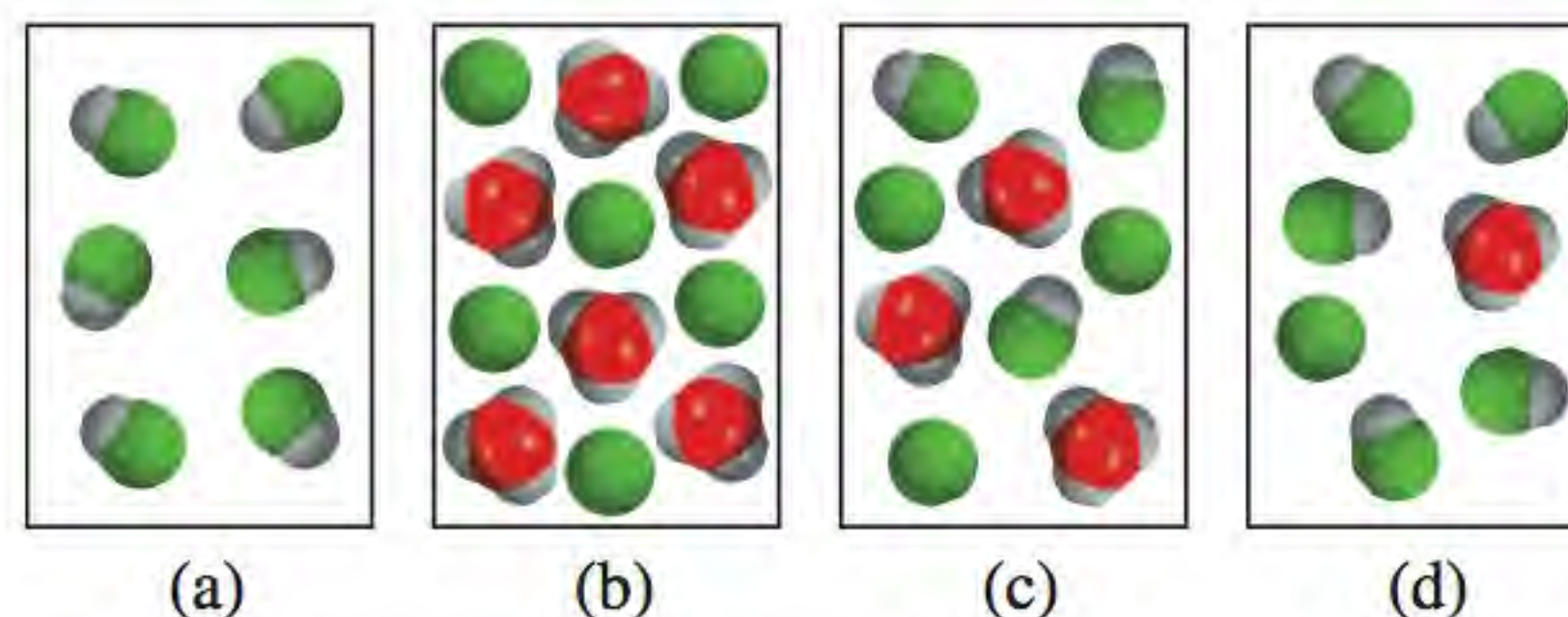
**15.28** Sem recorrer ao texto, escreva a fórmula de quatro ácidos fortes e de quatro ácidos fracos.

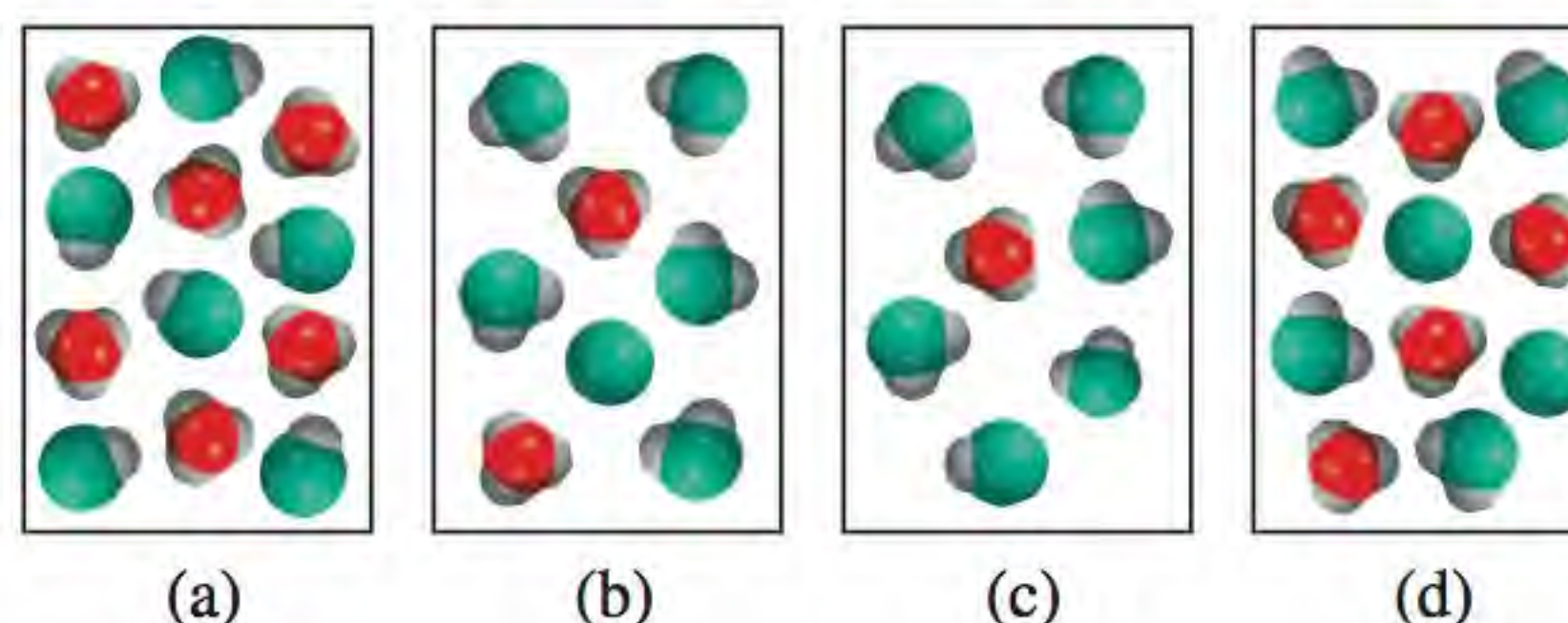
**15.29** Qual é o ácido e qual é a base mais forte que podem existir na água?

**15.30** $H_2SO_4$ é um ácido forte, mas $HSO_4^-$ é um ácido fraco. Justifique a diferença de força destas duas espécies relacionadas entre si.

***Problemas***

**15.31** Qual dos seguintes diagramas representa melhor um ácido forte, como o HCl, dissolvido em água? Qual deles representa um ácido fraco? Qual representa um ácido muito fraco? (O próton hidratado está representado como um íon hidrônio. Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)

(a) (b) (c) (d)

**15.32** (1) Qual dos seguintes diagramas representa uma solução de um ácido diprótico fraco? (2) Que diagramas representam situações quimicamente improváveis? (O próton hidratado está representado pelo íon hidrônio. Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)

(a) (b) (c) (d)

**15.33** Classifique cada uma das seguintes espécies como um ácido fraco ou forte: (a) $HNO_3$, (b) HF, (c) $H_2SO_4$, (d) $HSO_4^-$, (e) $H_2CO_3$, (f) $HCO_3^-$, (g) HCl, (h) HCN, (i) $HNO_2$.

**15.34** Classifique cada uma das seguintes espécies como uma base fraca ou forte: (a) LiOH, (b) $CN^-$, (c) $H_2O$, (d) $ClO_4^-$, (e) $NH_2^-$.

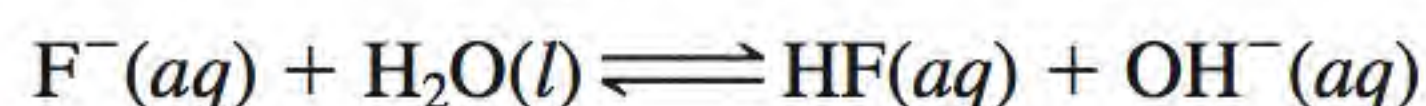
**15.35** Qual das seguintes afirmações é(são) verdadeira(s) para uma solução de um ácido fraco HA 0,10 *M*?

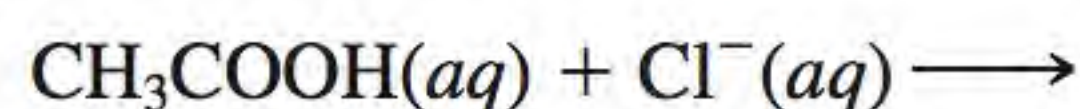
(a) O pH é 1,00.
(b) $[H^+] \gg [A^-]$
(c) $[H^+] = [A^-]$
(d) O pH é inferior a 1,00.

**15.36** Qual das seguintes afirmações é/são verdadeira(s) para uma solução de um ácido forte HA 1,0 *M*?

(a) $[A^-] > [H^+]$
(b) O pH é 0,00.
(c) $[H^+] = 1,0\ M$
(d) $[HA] = 1,0\ M$

**15.37** Diga que direção predomina na seguinte reação:

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$$

**15.38** Diga se a seguinte reação ocorrerá da esquerda para a direita de modo apreciável:

$$CH_3COOH(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow$$

## Ácidos fracos e constantes de ionização ácida

### *Questões de revisão*

**15.39** O que indica a constante de ionização acerca da força de um ácido?

**15.40** Escreva uma lista de fatores dos quais depende o $K_a$ de um ácido fraco.

**15.41** Por que normalmente não falamos de valores de $K_a$ para ácidos fortes, como HCl e $HNO_3$? Por que é necessário especificar a temperatura ao fornecer valores de $K_a$?

**15.42** Qual das seguintes soluções tem o valor de pH mais elevado? (a) HCOOH 0,40 *M*, (b) $HClO_4$ 0,40 *M*, (c) $CH_3COOH$ 0,40 *M*.

### *Problemas*

**15.43** O $K_a$ do ácido benzoico é $6,5 \times 10^{-5}$. Calcule o pH de uma solução de ácido benzoico 0,10 *M*.

**15.44** Uma quantidade de 0,0560 g de ácido acético foi dissolvida em água até completar 50,0 mL. Calcule as concentrações de $H^+$, $CH_3COO^-$ e $CH_3COOH$ no equilíbrio ($K_a$ do ácido acético = $1,8 \times 10^{-5}$.)

**15.45** O pH de uma solução ácida é 6,20. Calcule o $K_a$ desse ácido. A concentração inicial do ácido é 0,010 *M*.

**15.46** Qual é a molaridade inicial de uma solução de ácido fórmico (HCOOH) cujo pH é 3,26 no equilíbrio?

**15.47** Calcule a porcentagem de ionização do ácido benzoico nas seguintes concentrações: (a) 0,20 *M*, (b) 0,00020 *M*.

**15.48** Calcule a porcentagem de ionização do ácido fluorídrico nas seguintes concentrações: (a) 0,60 *M*, (b) 0,0046 *M*, (c) 0,00028 *M*. Comente a variação.

**15.49** Uma solução 0,040 *M* de um ácido monoprótico está 14% ionizada. Calcule a constante de ionização do ácido.

**15.50** (a) Calcule a porcentagem de ionização de uma solução 0,20 M do ácido acetilsalicílico (aspirina) monoprótico para o qual $K_a = 3,0 \times 10^{-4}$. (b) O pH do suco gástrico no estômago de um certo indivíduo é 1,00. Depois de ter engolido alguns comprimidos de aspirina, a concentração de ácido acetilsalicílico no estômago era 0,20 *M*. Calcule a porcentagem de ionização do ácido nestas condições. Que efeito o ácido não ionizado tem nas membranas ao redor do estômago? (*Sugestão*: ver *Química em Ação* na página 708.)

## Bases fracas e constantes de ionização básica

### *Questões de revisão*

**15.51** Use $NH_3$ para exemplificar o que significa a força de uma base.

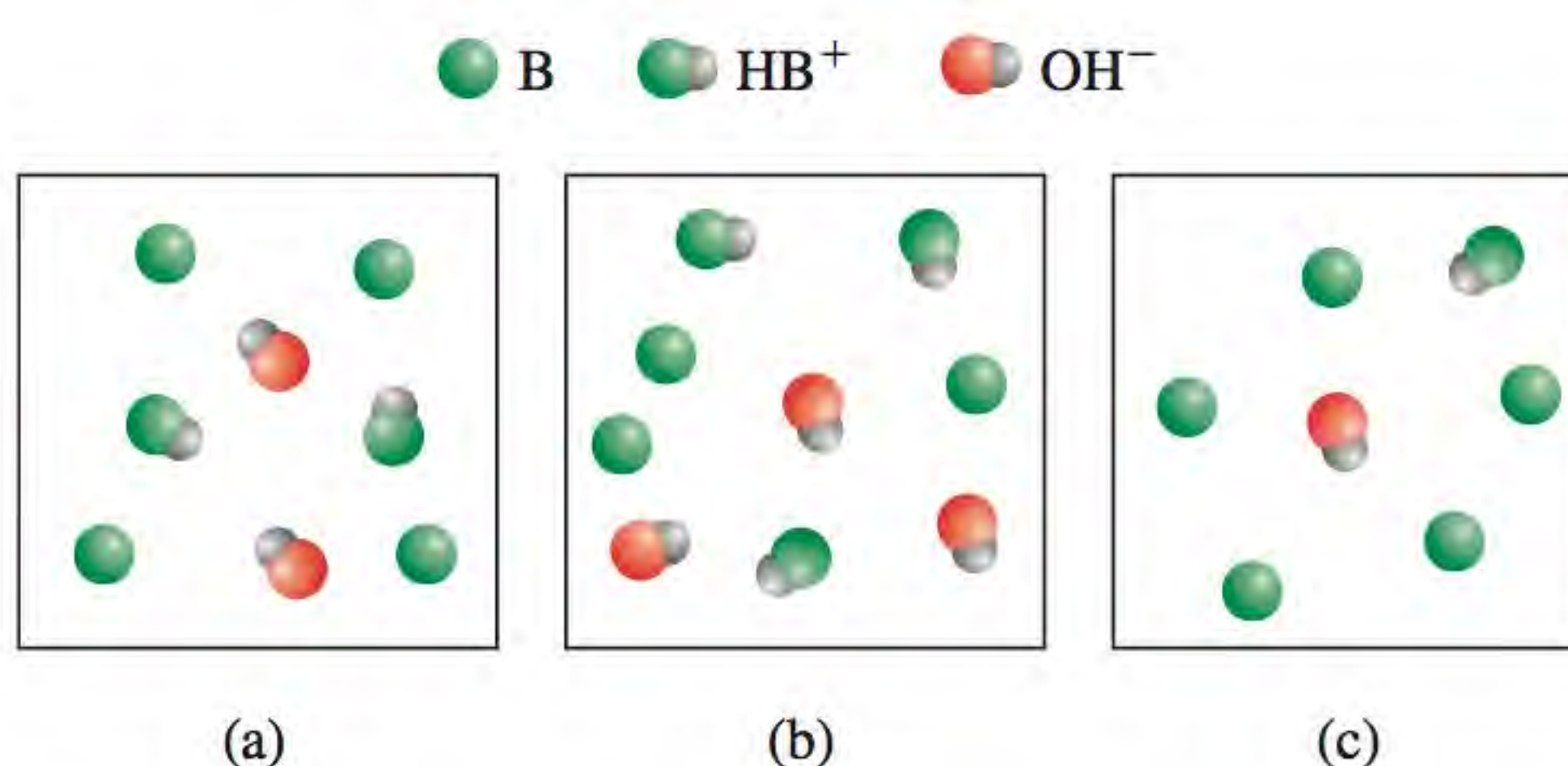
**15.52** Qual das seguintes soluções tem maior valor de pH? (a) $NH_3$ 0,20 *M*, (b) NaOH 0,20 *M*.

### *Problemas*

**15.53** Calcule o pH de uma solução 0,24 *M* de uma base fraca com $K_b$ de $3,5 \times 10^{-6}$.

**15.54** Os diagramas seguintes representam três soluções de bases fracas de concentrações iguais. Coloque-as em ordem crescente de valor $K_b$. (Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)

B HB$^+$ OH$^-$

(a) (b) (c)

**15.55** Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções: (a) $NH_3$ 0,10 *M*, (b) $C_5H_5N$ (piridina) 0,050 *M*.

**15.56** O pH de uma solução 0,30 *M* de uma base fraca é 10,66. Qual é o $K_b$ da base?

**15.57** Qual é a molaridade inicial de uma solução de amônia cujo pH é 11,22?

**15.58** Que porcentagem de $NH_3$ está presente como $NH_4^+$ em uma solução de $NH_3$ 0,080 *M*?

## Relação entre as constantes de ionização de ácidos e as suas bases conjugadas

### *Questões de revisão*

**15.59** Escreva a equação que relaciona $K_a$ de um ácido fraco e $K_b$ da sua base conjugada. Use $NH_3$ e seu ácido conjugado para derivar a relação entre $K_a$ e $K_b$.

**15.60** O que você pode deduzir a partir da relação $K_a\, K_b = K_w$ sobre as forças relativas de um ácido fraco e da sua base conjugada?

## Ácidos dipróticos e polipróticos

### *Questões de revisão*

**15.61** O ácido carbônico é um ácido diprótico. Explique o que isso significa.

**15.62** Escreva todas as espécies (exceto a água) que estão presentes em uma solução de ácido fosfórico. Indique que espécies atuam como ácido de Brønsted, como base de Brønsted e quais atuam como ácido e base de Brønsted.

### *Problemas*

**15.63** As constantes de primeira e segunda ionização de um ácido diprótico, $H_2A$, são $K_{a_1}$ e $K_{a_2}$ a uma dada temperatura. Em que condições teremos $[A^{2-}] = K_{a_2}$?

**15.64** Compare o pH de uma solução de HCl 0,040 *M* com o de uma solução de $H_2SO_4$ 0,040 *M*. (*Sugestão:* $H_2SO_4$ é um ácido forte; $K_a$ de $HSO_4^- = 1{,}3 \times 10^{-2}$.)

**15.65** Quais são as concentrações de $HSO_4^-$, $SO_4^{2-}$ e $H^+$ em uma solução de $KHSO_4$ 0,20 *M*?

**15.66** Calcule as concentrações de $H^+$, $HCO_3^-$ e $CO_3^{2-}$ em uma solução de $H_2CO_3$ 0,025 *M*.

## Estrutura molecular e força dos ácidos

### *Questões de revisão*

**15.67** Indique quatro fatores que afetam a força de um ácido.

**15.68** Como a força de um oxiácido depende da eletronegatividade e do número de oxidação do átomo central?

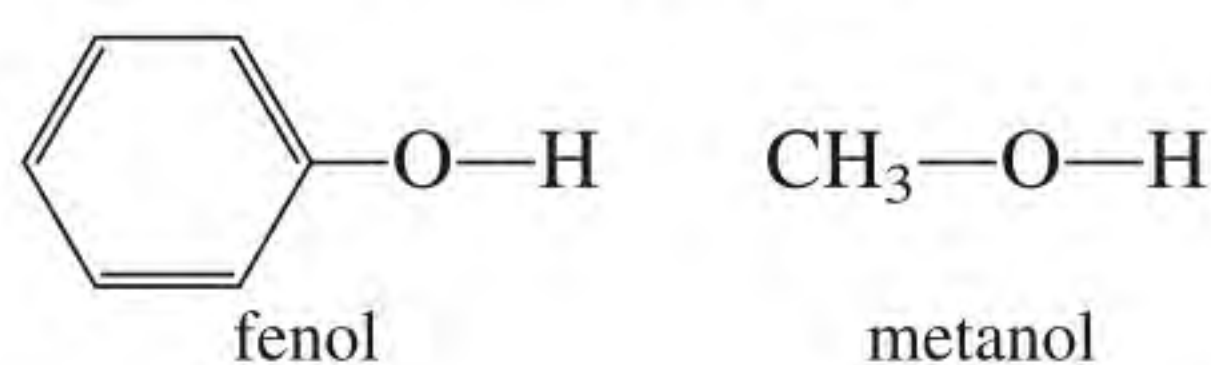
### *Problemas*

**15.69** Preveja as forças ácidas dos seguintes compostos: $H_2O$, $H_2S$ e $H_2Se$.

**15.70** Compare as forças dos seguintes pares de ácidos: (a) $H_2SO_4$ e $H_2SeO_4$, (b) $H_3PO_4$ e $H_3AsO_4$.

**15.71** Qual dos seguintes ácidos é o mais forte: $CH_2ClCOOH$ ou $CHCl_2COOH$? Explique.

**15.72** Considere os seguintes compostos:

—O—H (fenol) $\qquad CH_3$—O—H (metanol)

fenol metanol

Experimentalmente, verifica-se que o fenol é um ácido mais forte que o metanol. Explique estas diferenças em termos das estruturas das bases conjugadas. (*Sugestão:* uma base conjugada mais estável favorece a ionização. Só uma das bases conjugadas pode ser estabilizada por ressonância.)

## Propriedades ácido-base dos sais

### *Questões de revisão*

**15.73** Defina hidrólise salina. Classifique os sais de acordo com o modo como afetam o pH de uma solução.

**15.74** Explique por que íons metálicos pequenos e de carga elevada podem se hidrolisar.

**15.75** $Al^{3+}$ não é um ácido de Brønsted, mas $Al(H_2O)_6^{3+}$ é. Por quê?

**15.76** Diga quais dos seguintes sais sofrem hidrólise: KF, $NaNO_3$, $NH_4NO_2$, $MgSO_4$, KCN, $C_6H_5COONa$, RbI, $Na_2CO_3$, $CaCl_2$, HCOOK.

### *Problemas*

**15.77** Preveja o pH ($> 7$, $< 7$ ou $\approx 7$) de soluções aquosas dos seguintes sais: (a) KBr, (b) $Al(NO_3)_3$, (c) $BaCl_2$, (d) $Bi(NO_3)_3$.

**15.78** Preveja se as seguintes soluções são ácidas, básicas ou quase neutras: (a) NaBr, (b) $K_2SO_3$, (c) $NH_4NO_2$, (d) $Cr(NO_3)_3$.

**15.79** Um certo sal, MX (contendo os íons $M^+$ e $X^-$), foi dissolvido em água e o pH da solução final é 7,0. Você pode dizer alguma coisa sobre as forças do ácido e da base dos quais é formado o sal?

**15.80** Um estudante verificou que, em uma dada experiência, os pHs de soluções 0,10*M* de três sais de potássio KX, KY e KZ eram 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Coloque os ácidos HX, HY e HZ em ordem crescente de força ácida.

**15.81** Calcule o pH de uma solução de $CH_3COONa$ 0,36 *M*.

**15.82** Calcule o pH de uma solução de $NH_4Cl$ 0,42 *M*.

**15.83** Preveja o pH ($>7$, $<7$, $\approx 7$) de uma solução de $NaHCO_3$.

**15.84** Preveja se uma solução do sal $K_2HPO_4$ é ácida, neutra ou básica.

## Óxidos e hidróxidos neutros e básicos

### *Questões de revisão*

**15.85** Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos, anfóteros ou neutros: (a) $CO_2$, (b) $K_2O$, (c) CaO, (d) $N_2O_5$, (e) CO, (f) NO, (g) $SnO_2$, (h) $SO_3$ (i) $Al_2O_3$, (j) BaO.

**15.86** Escreva equações para as reações entre (a) $CO_2$ e $NaOH(aq)$, (b) $Na_2O$ e $HNO_3(aq)$.

### *Problemas*

**15.87** Explique por que os óxidos metálicos têm tendência a serem básicos se o número de oxidação do metal for baixo e ácidos se o número de oxidação do metal for alto (*Sugestão:* os compostos metálicos em que

os números de oxidação dos metais são baixos são mais iônicos do que os que têm números de oxidação altos.)

**15.88** Coloque os óxidos de cada um dos seguintes grupos em ordem crescente de basicidade: (a) $K_2O$, $Al_2O_3$, $BaO$, (b) $CrO_3$, $CrO$, $Cr_2O_3$.

**15.89** $Zn(OH)_2$ é um hidróxido anfótero. Escreva e acerte as equações iônicas que mostram a sua reação com (a) HCl, (b) NaOH [o produto é $Zn(OH)_4^{2-}$].

**15.90** $Al(OH)_3$ é um composto insolúvel. Ele se dissolve em uma solução de NaOH em excesso. Escreva uma equação iônica acertada para esta reação. Que tipo de reação é esta?

## Ácidos e bases de Lewis

### *Questões de revisão*

**15.91** Quais são as definições de ácido e de base de Lewis? De que forma elas são mais gerais do que as definições de Brønsted?

**15.92** O que, em termos de orbitais e arranjos eletrônicos, deve estar presente em uma molécula ou em um íon para atuar como ácido de Lewis (use $H^+$ e $BF_3$ como exemplos)? O que deve estar presente em uma molécula ou em um íon para atuar como base de Lewis (use $OH^-$ e $NH_3$ como exemplos)?

### *Problemas*

**15.93** Classifique cada uma das seguintes espécies como ácido de Lewis ou base de Lewis: (a) $CO_2$, (b) $H_2O$, (c) $I^-$, (d) $SO_2$, (e) $NH_3$, (f) $OH^-$, (g) $H^+$, (h) $BCl_3$.

**15.94** Descreva a seguinte reação em termos da teoria de ácidos e bases de Lewis:

$$AlCl_3(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow AlCl_4^-(aq)$$

**15.95** Qual é o ácido de Lewis mais forte: (a) $BF_3$ ou $BCl_3$, (b) $Fe^{2+}$ ou $Fe^{3+}$? Explique.

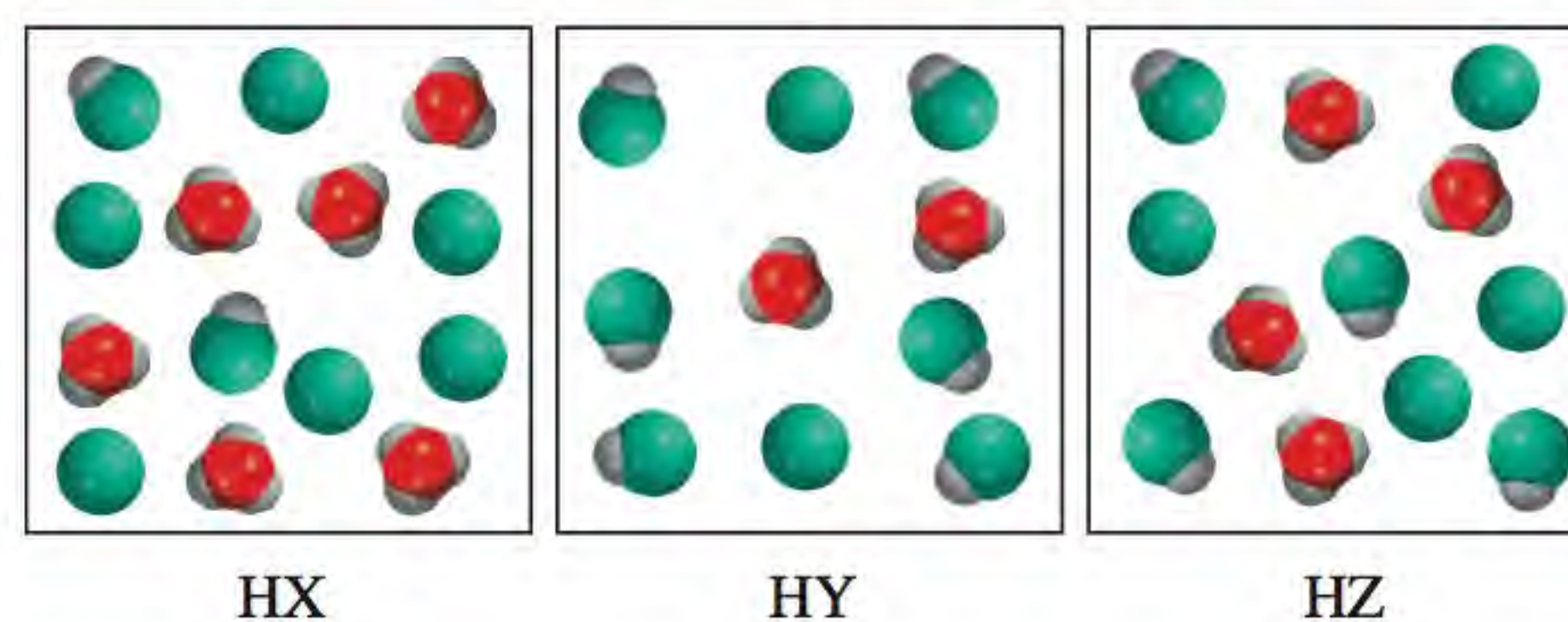
**15.96** Todos os ácidos de Brønsted são ácidos de Lewis, mas o inverso não é verdadeiro. Dê dois exemplos de ácidos de Lewis que não são ácidos de Brønsted.

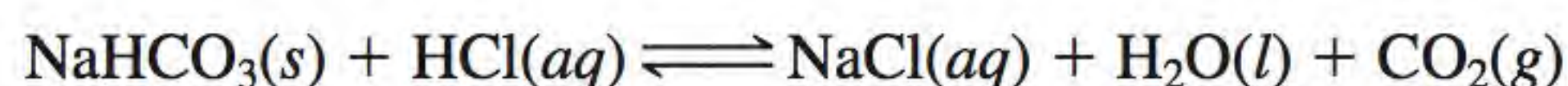
## Problemas adicionais

**15.97** Determine a concentração de uma solução de $NaNO_2$ que tem um pH de 8,22.

**15.98** Determine a concentração de uma solução de $NH_4Cl$ que tem um pH de 5,64.

**15.99** Os diagramas apresentados a seguir mostram três ácidos fracos HA (A = X, Y ou Z) em solução. (a) Coloque os ácidos em ordem crescente de $K_a$. (b) Coloque as bases conjugadas em ordem crescente de $K_b$. (c) Calcule a porcentagem de ionização de cada ácido. (d) Qual das soluções 0,1 *M* de sal sódico (NaX, NaY ou NaZ) tem o pH mais baixo? (O próton hidratado é apresentado como um íon hidrônio. Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)

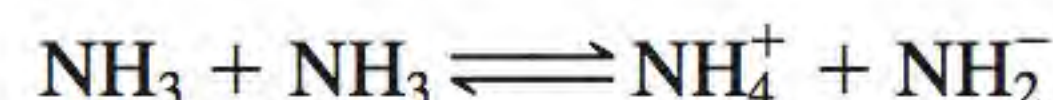
HX HY HZ

**15.100** Uma reação típica entre um antiácido e o ácido clorídrico no suco gástrico é

$$NaHCO_3(s) + HCl(aq) \rightleftharpoons NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Calcule o volume (em L) de $CO_2$ gerado por 0,350 g de $NaHCO_3$ e excesso de suco gástrico a 1,00 atm e 37,0°C.

**15.101** Em qual das seguintes soluções o valor de pH diminuiria por adição de um volume igual de NaOH 0,60 *M*? (a) água, (b) HCl 0,30 *M*, (c) KOH 0,70 *M*, (d) $NaNO_3$ 0,40 *M*.

**15.102** O pH de uma solução de um ácido monoprótico 0,0642 *M* é 3,86. Este ácido é forte?

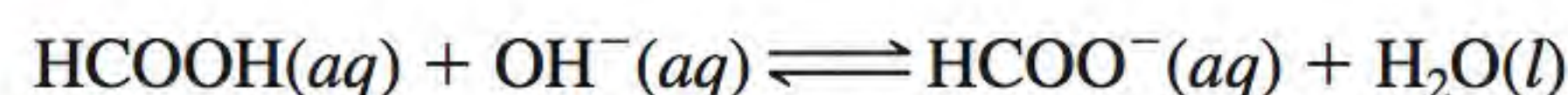
**15.103** Tal como a água, a amônia também se autoioniza

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

(a) Identifique os ácidos de Brønsted e as bases de Brønsted nesta reação. (b) Que espécies correspondem a $H^+$ e a $OH^-$ e qual é a condição para uma solução neutra?

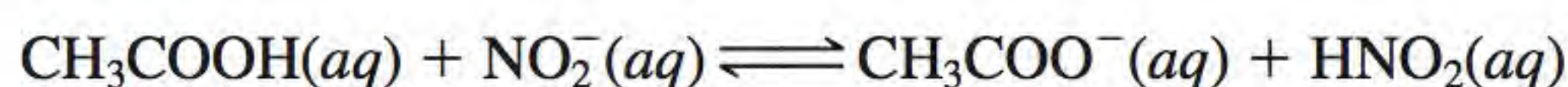
**15.104** HA e HB são ambos ácidos fracos, embora HB seja o mais forte dos dois. Será ou não necessário um maior volume de uma solução de NaOH 0,10 *M* para neutralizar 50,0 mL de HB 0,10 *M* do que para neutralizar 50,0 mL de HB 0,10 *M*?

**15.105** Uma solução contém um ácido monoprótico fraco HA e seu sal sódico NaA, ambos na concentração 0,1 *M*. Mostre que $[OH^-] = K_w/K_a$.

**15.106** Os três óxidos de crômio mais comuns são $CrO$, $Cr_2O_3$ e $CrO_3$. Se $Cr_2O_3$ for anfótero, o que se pode dizer das propriedades ácido-base de $CrO$ e $CrO_3$?

**15.107** Use os dados da Tabela 15.3 para calcular a constante de equilíbrio da seguinte reação:

$$HCOOH(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_2O(l)$$

**15.108** Use os dados da Tabela 15.3 para calcular a constante de equilíbrio da seguinte reação:

$$CH_3COOH(aq) + NO_2^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + HNO_2(aq)$$

**15.109** A maior parte dos hidretos dos metais dos grupos 1 e 2 são iônicos (exceto $BeH_2$ e $MgH_2$, que são compostos covalentes). (a) Descreva a reação entre o íon hidreto ($H^-$) e água em termos de uma reação ácido-base de Brønsted. (b) A mesma reação pode ser classificada como uma reação redox. Identifique os agentes oxidantes e redutores.

**15.110** Calcule o pH de uma solução de acetato de amônio ($CH_3COONH_4$) 0,20 *M*.

**15.111** A novocaína, usada como anestésico local por dentistas, é uma base fraca ($K_b = 8{,}91 \times 10^{-6}$). Qual é a razão da concentração da base em relação à do ácido no plasma sanguíneo (pH = 7,40) de um paciente?

**15.112** Qual das seguintes bases é a mais forte: $NF_3$ ou $NH_3$? (*Sugestão:* F é mais eletronegativo que H.)

**15.113** Qual das seguintes bases é a mais forte: $NH_3$ ou $PH_3$? (*Sugestão:* a ligação N—H é mais forte que a ligação P—H.)

**15.114** O produto iônico de $D_2O$ é $1{,}35 \times 10^{-15}$ a 25°C. (a) Calcule pD, sendo $pD = -\log [D^+]$. (b) Para que valores de pD uma solução será ácida em $D_2O$? (c) Deduza uma relação entre pD e pOD.

**15.115** Dê um exemplo de (a) um ácido fraco que contenha átomos de oxigênio, (b) um ácido fraco que não contenha átomos de oxigênio, (c) uma molécula neutra que atue como um ácido de Lewis, (d) uma molécula neutra que atue como uma base de Lewis, (e) um ácido fraco que contenha dois átomos de hidrogênio ionizáveis, (f) um par ácido-base conjugado, em que ambos reajam com HCl para dar dióxido de carbono gasoso.

**15.116** Qual é o pH de 250,0 mL de uma solução aquosa que contém 0,616 g do ácido trifluorometanossulfônico ($CF_3SO_3H$), que é um ácido forte?

**15.117** (a) Use o MRPECV para prever a geometria do íon hidrônio, $H_3O^+$. (b) O átomo de O em $H_2O$ tem dois pares de elétrons isolados e, em princípio, pode aceitar dois íons $H^+$. Explique por que a espécie $H_4O^{2+}$ não existe. Explique qual seria a sua geometria se existisse.

**15.118** HF é um ácido fraco, mas a sua força aumenta com a concentração. Explique. (*Sugestão:* $F^-$ reage com HF para formar $HF_2^-$. A constante de equilíbrio para esta reação é 5,2 a 25°C.)

**15.119** Quando o cloro reage com a água, a solução resultante é um ácido fraco que reage com $AgNO_3$ para dar um precipitado branco. Escreva e faça o balanceamento das equações químicas que representam estas reações. Explique por que os fabricantes de alvejantes adicionam bases, como NaOH, aos seus produtos para aumentar a sua eficácia.

**15.120** Quando a concentração de um ácido forte não é muito mais alta que $1{,}0 \times 10^{-7}$ *M*, a ionização da água deve ser levada em conta no cálculo do pH da solução. (a) Deduza uma expressão para o pH de uma solução de um ácido forte que inclua a contribuição de $H_2O$ para $[H^+]$. (b) Calcule o pH de uma solução de HCl $1{,}0 \times 10^{-7}$ *M*.

**15.121** Calcule o pH de uma solução de $NH_4CN$ 2,00 *M*.

**15.122** Calcule a concentração de todas as espécies presentes em uma solução de $H_3PO_4$ 0,100 *M*.

**15. 123** Identifique o ácido e a base de Lewis que levam à formação das seguintes espécies: (a) $AlCl_4^-$, (b) $Cd(CN)_4^{2-}$, (c) $HCO_3^-$, e (d) $H_2SO_4$.

**15.124** As soluções muito concentradas de NaOH não devem ser armazenadas em vidros Pyrex. Por quê? (*Sugestão:* ver Seção 11.7.)

**15.125** Na fase de vapor, as moléculas de ácido acético associam-se até certo ponto, formando dímeros:

$$2CH_3COOH(g) \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2(g)$$

A 51°C, a pressão de vapor de um sistema de ácido acético é 0,0342 atm em um frasco de 360 mL. O vapor é condensado e neutralizado com 13,8mL de NaOH 0,0568 *M*. (a) Calcule o grau de dissociação ($\alpha$) do dímero nessas condições:

$$(CH_3COOH)_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

(*Sugestão:* ver Problema 14.117 para o processo geral.)

(b) Calcule a constante de equilíbrio $K_P$ para a reação em (a).

**15.126** Calcule a concentração de todas as espécies presentes em uma solução de $Na_2CO_3$ 0,100 *M*.

**15.127** A constante da Lei de Henry para $CO_2$ a 38°C é $2{,}28 \times 10^{-3}$ mol/L · atm. Calcule o pH de uma solução de $CO_2$ em equilíbrio com o gás à pressão parcial de 3,20 atm a 38°C.

**15.128** O ácido cianídrico (HCN) é um ácido fraco e muito venenoso – na forma gasosa (cianeto de hidrogênio) é usado em câmaras de gás. Por que é perigoso tratar cianeto de sódio com ácidos (como HCl) sem ventilação apropriada?

**15.129** Quantos gramas de NaCN devem ser dissolvidos em água a fim de completar exatamente 250,0 mL de uma solução de pH 10,00?

**15.130** Uma solução de ácido fórmico (HCOOH) tem pH 2,53. Quantos gramas de ácido fórmico há em 100,0 mL da solução?

**15.131** Calcule o pH de 1 L de uma solução que contém 0,150 mol de $CH_3COOH$ e 0,100 mol de HCl.

**15.132** Uma amostra de 1,87 g de Mg reage com 80,0 mL de uma solução de HCl cujo pH é −0,544. Qual é o pH da solução depois de todo o Mg reagir? Suponha que o volume se mantém constante.

**15.133** São dados dois béqueres, um contendo uma solução aquosa de um ácido forte (HA) e o outro contendo uma solução aquosa de um ácido fraco (HB) à mesma concentração. Descreva como você compararia as forças destes dois ácidos: (a) medindo o pH, (b) medindo a condutividade elétrica, (c) estudando a velocidade da liberação de hidrogênio gasoso quando estas soluções reagem com um metal ativo, como Mg ou Zn.

**15.134** Use o princípio de Le Châtelier para prever o efeito das seguintes variações na hidrólise de uma solução de nitrito de sódio ($NaNO_2$): (a) adiciona-se HCl, (b) adiciona-se NaOH, (c) adiciona-se NaCl, (d) dilui-se a solução.

**15.135** Descreva a hidratação de $SO_2$ como uma reação ácido--base de Lewis. (*Sugestão:* ver a discussão da hidratação de $CO_2$ na página 707.)

**15.136** O odor desagradável do peixe é principalmente devido a compostos orgânicos ($RNH_2$) que contêm um grupo amina, $-NH_2$, onde R é o resto da molécula. As aminas são bases tal como a amônia. Explique por que colocar um pouco de suco de limão no peixe reduz o odor.

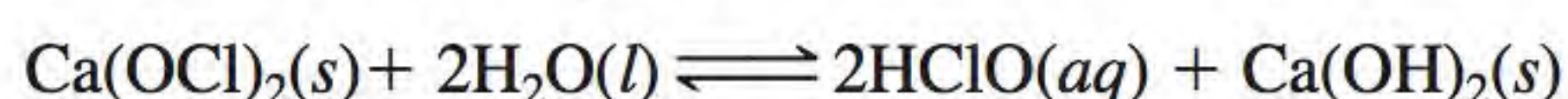
**15.137** Uma solução de metilamina ($CH_3NH_2$) tem pH 10,64. Quantos gramas de metilamina há em 100,0 mL da solução?

**15.138** Uma solução de ácido fórmico (HCOOH) 0,400 *M* congela a −0,758°C. Calcule o $K_a$ do ácido àquela temperatura. (*Sugestão*: suponha que a molaridade é igual à molalidade. Faça os seus cálculos com três algarismos significativos e arredonde para dois em $K_a$.)

**15.139** Tanto o íon amida ($NH_2^-$) quanto o nitreto ($N^{3-}$) são bases mais fortes do que o íon hidróxido e, portanto, não existem em soluções aquosas. (a) Escreva equações que mostram as reações destes íons com a água e identifique o ácido e a base de Brønsted em cada caso. (b) Qual dos dois é a base mais forte?

**15.140** A concentração de dióxido de enxofre atmosférico ($SO_2$) em uma certa região é 0,12 ppm em volume. Calcule o pH da água da chuva devido a este poluidor. Suponha que a dissolução do $SO_2$ não afeta a sua pressão.

**15.141** O hipoclorito de cálcio [$Ca(OCl)_2$] é usado como desinfetante em piscinas. Quando dissolvido em água, produz ácido hipocloroso

$$Ca(OCl)_2(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO(aq) + Ca(OH)_2(s)$$

que se ioniza da seguinte forma:

$$HClO(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + ClO^-(aq) \qquad K_a = 3,0 \times 10^{-8}$$

Por serem fortes oxidantes, o HClO e o $ClO^-$ matam bactérias ao destruir os seus componentes celulares. Contudo, uma concentração de HClO demasiado elevada irrita os olhos dos nadadores e uma concentração demasiado elevada de $ClO^-$ provoca a decomposição dos íons pela luz solar. O pH recomendado para a água das piscinas é 7,8. Calcule a concentração destas espécies neste pH.

**15.142** Explique a ação do sal aromático, que é carbonato de amônio [$(NH_4)_2CO_3$]. (*Sugestão:* o filme fino de solução aquosa que reveste as fossas nasais é ligeiramente básico.)

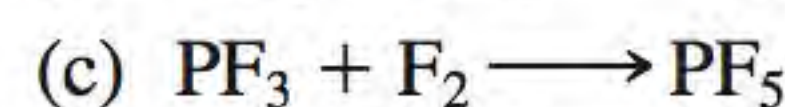
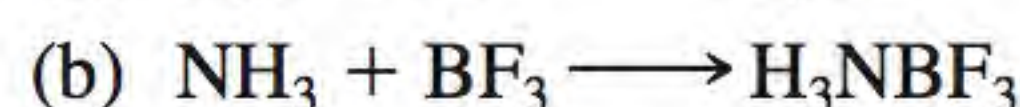
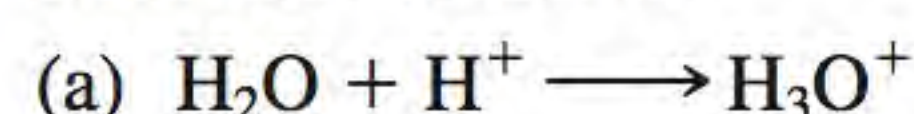
**15.143** Cerca de metade do ácido clorídrico produzido anualmente nos Estados Unidos (3,0 bilhões de libras) é usado em decapagem de metais. Este processo envolve a remoção de camadas de óxido de metal da sua superfície para prepará-lo para o revestimento. (a) Escreva as equações global e iônica da reação entre o óxido de ferro(III), que representa a camada de ferrugem sobre o ferro, e HCl. Identifique o ácido e a base de Brønsted. (b) O ácido clorídrico também é usado para remover as incrustações (que são predominantemente $CaCO_3$) dos canos de água (ver p. 126). O ácido clorídrico reage com o carbonato de cálcio em duas etapas; na primeira etapa forma-se o íon bicarbonato, que então reage para produzir dióxido de carbono. Escreva equações para estas duas etapas e para a reação global. (c) O ácido clorídrico é usado para recuperar petróleo do solo. Ele dissolve as rochas (muitas de $CaCO_3$) de modo que o petróleo possa fluir mais facilmente. Em um dos processos, uma solução de HCl a 15% (em massa) é injetada em um poço de petróleo para dissolver as rochas. Qual é o pH da solução se a densidade da solução de ácido for 1,073 g/mL?

**15.144** Qual das seguintes reações não representa uma reação ácido-base de Lewis?

(a) $H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$

(b) $NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3NBF_3$

(c) $PF_3 + F_2 \longrightarrow PF_5$

(d) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$

**15.145** Diga se as frases seguintes são falsas ou verdadeiras e se forem falsas explique o porquê. (a) Todos os ácidos de Lewis são ácidos de Brønsted. (b) A base conjugada de um ácido tem sempre carga negativa. (c) A porcentagem de ionização de uma base aumenta com a sua concentração em solução. (d) Uma solução de fluoreto de bário é ácida.

**15.146** Quantos mililitros de uma solução de um ácido monoprótico forte com pH = 4,12 devem ser adicionados a 528 mL da mesma solução ácida com pH = 5,76 para mudar o pH para 5,34? Suponha que os volumes se adicionem.

**15.147** Calcule o pH e a porcentagem de ionização de uma solução 0,80 *M* $HNO_2$.

**15.148** Considere os dois ácidos fracos HX (massa molar = 180 g/mol) e HY (massa molar = 78,0 g/mol). Se uma solução de 16,9 g/L de HX tiver o mesmo pH que outra contendo 9,05 g/L de HY, qual é o ácido mais forte a estas concentrações?

**15.149** A hemoglobina (Hb) é uma proteína do sangue responsável pelo transporte do oxigênio e que pode existir na forma protonada como $HbH^+$. A ligação do oxigênio pode ser representada pela equação química simplificada

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+$$

(a) Que forma de hemoglobina é favorecida nos pulmões, onde a concentração de oxigênio é mais elevada? (b) Nos tecidos humanos, onde é liberado dióxido de carbono produzido pelo metabolismo, o sangue é mais ácido devido à formação de ácido carbônico. Que forma de hemoglobina é favorecida nesta condição? (c) Quando uma pessoa expira mais depressa que o normal, a concentração de $CO_2$ no seu sangue diminui.

Como isso afeta o equilíbrio recém-indicado? Frequentemente, aconselha-se a pessoa nessas condições a respirar para dentro de um saco de papel. Por que isso ajuda?

**15.150** Uma amostra de 1,294 g de um carbonato metálico ($MCO_3$) reage com 500 mL de uma solução de HCl 0,100 *M*. O HCl ácido excedente é a seguir neutralizado por 32,80 mL de NaOH 0,588 *M*. Identifique M.

**15.151** Prove a seguinte afirmação: quando a concentração de um ácido fraco HA diminui por um fator de 10, a sua porcentagem de ionização aumenta por um fator de $\sqrt{10}$. Justifique todos os pressupostos.

**15.152** Calcule o pH de uma solução composta por HCN 1,00 *M* e HF 1,00 *M*. Compare a concentração (em molaridade) do íon $CN^-$ nesta solução com a de uma solução 1,00 *M* de HCN. Comente a diferença.

**15.153** O esmalte dentário é a hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$]. Ao dissolver em água (um processo denominado *desmineralização*), ela dissocia-se do seguinte modo:

$$Ca_5(PO_4)_3OH \longrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$$

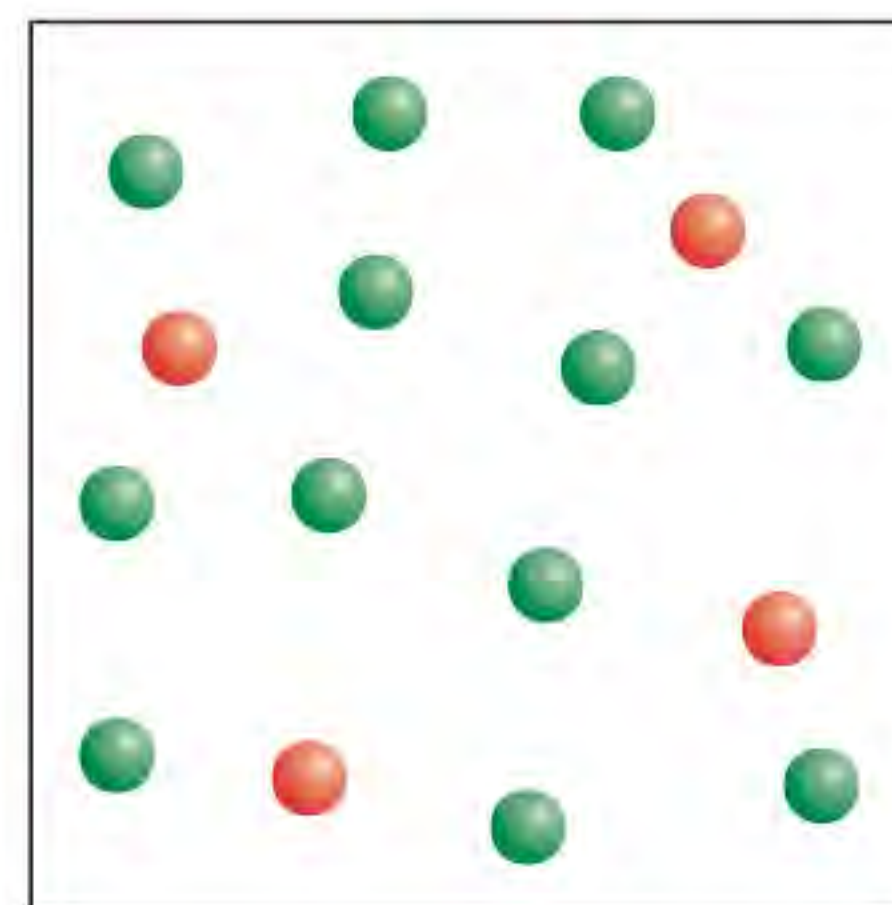
O processo inverso, a *remineralização,* é a defesa natural do organismo contra a cárie dentária. Os ácidos produzidos pelos alimentos removem os íons de $OH^-$, enfraquecendo assim a camada de esmalte. A maioria dos cremes dentais contém um composto de flúor, como o NaF ou o $SnF_2$. Qual é a função destes compostos no combate à cárie dentária?

**15.154** Use a equação de van't Hoff (ver Problema 14.119) e os dados do Apêndice 3 para calcular o pH da água no seu ponto normal de ebulição.

**15.155** A 28°C e a 0,982 atm, o composto gasoso HA tem a densidade de 1,16 g/L. São dissolvidos 2,03 g deste composto em exatamente 1 L de água. Se o pH da solução for 5,22 (devido à ionização de HA) a 25°C, calcule o $K_a$ do ácido.

**15.156** Fez-se a combustão de uma amostra com 10,0 g de fósforo branco em excesso de oxigênio. O produto foi dissolvido em uma quantidade de água suficiente para produzir 500 mL de solução. Calcule o pH da solução a 25°C.

**15.157** Calcule o pH de uma solução 0,20 *M* de $NaHCO_3$. (*Sugestão:* Como aproximação, calcule primeiro a hidrólise e a ionização separadamente, e em seguida a neutralização parcial.)

**15.158** (a) Apresenta-se a seguir uma solução contendo íons hidróxido e hidrônio. Qual é o pH da solução? (b) Quantos íons $H_3O^+$ você deve desenhar para cada íon $OH^-$ se o pH da solução for 5,0? Os códigos de cores são $H_3O^+$ (vermelho) e $OH^-$ (verde). As moléculas de água e os contraíons foram omitidos para simplificar.

**15.159** Neste capítulo, HCl, HBr e HI são considerados ácidos fortes porque se pressupõe que sejam completamente ionizados em água. Se, contudo, escolhermos um solvente como o ácido acético, que é uma base de Brønsted mais fraca do que a água, é possível colocar os ácidos em ordem crescente de força da seguinte forma; HCl < HBr < HI. (a) Escreva equações que mostrem a transferência de prótons entre os ácidos e o $CH_3COOH$. Descreva como você compararia experimentalmente a força dos ácidos neste solvente. (b) Desenhe uma estrutura de Lewis do ácido conjugado $CH_3COOH_2^+$.

**15.160** Use os dados do Apêndice 3 para calcular o $\Delta H^\circ_{reac}$ $\Delta H^\circ_{rxn}$ das seguintes reações: (a) $NaOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$ e (b) $KOH(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow KNO_3(aq) + H_2O(l)$. Comente os seus resultados.

## Interpretação, modelagem e estimativa

**15.161** O ácido malônico [$CH_2(COOH)_2$] é um ácido diprótico. Compare os seus dois valores de $K_a$ com o do ácido acético ($CH_3COOH$) ($K_a$) e justifique as diferenças dos três valores de $K_a$.

**15.162** Analise o conteúdo de uma embalagem de Tums. Quantos comprimidos são necessários para aumentar o pH do suco gástrico no estômago de uma pessoa de 1,2 até 1,5?

**15.163** O ácido fosforoso, $H_3PO_3(aq)$, é um ácido diprótico com $K_{a_1} = 3 \times 10^{-2}$. (a) Depois de examinar os valores de $K_a$ da Tabela 15.5, estime $K_{a_2}$ para o $H_3PO_3(aq)$ e calcule o pH de uma solução 0,10 $M$ de $Na_2HPO_3(aq)$. (b) A estrutura do $H_3PO_3$ é apresentada na Figura 15.5. Explique por que o $H_3PO_4(aq)$ é um ácido triprótico mas o $H_3PO_3(aq)$ é apenas um ácido diprótico.

**15.164** As cascas dos ovos de galinha são compostas principalmente por carbonato de cálcio, $CaCO_3$. Em uma experiência clássica realizada em aulas de química e de biologia, utiliza-se o vinagre para remover a casca de um ovo cru, ficando à mostra a membrana semipermeável que circunda o ovo e o mantém intacto. Veja o *Mistério Químico* na página 776 para ver o diagrama esquemático de um ovo de galinha. Estime a quantidade mínima de vinagre necessária para remover toda a casca de um ovo.

## Respostas dos exercícios

**15.1** (1) $H_2O$ (ácido) e $OH^-$ (base); (2) HCN (ácido) e $CN^-$ (base). **15.2** $7{,}7 \times 10^{-15}$ $M$. **15.3** 0,12. **15.4** $4{,}7 \times 10^{-4}$ $M$. **15.5** 7,40. **15.6** 12,56. **15.7** Inferior a 1. **15.8** 2,09. **15.9** $2{,}2 \times 10^{-6}$. **15.10** 12,03. **15.11** [$H_2C_2O_4$] = 0,11 $M$, [$HC_2O_4^-$] = 0,086 $M$, [$C_2O_4^{2-}$] = $6{,}1 \times 10^{-5}$ $M$, [$H^+$] = 0,086 $M$. **15.12** $HClO_2$. **15.13** 8,58. **15.14** (a) pH ≈ 7, (b) pH > 7, (c) pH < 7, (d) pH > 7. **15.15** Ácido de Lewis: $Co^{3+}$; base de Lewis: $NH_3$.

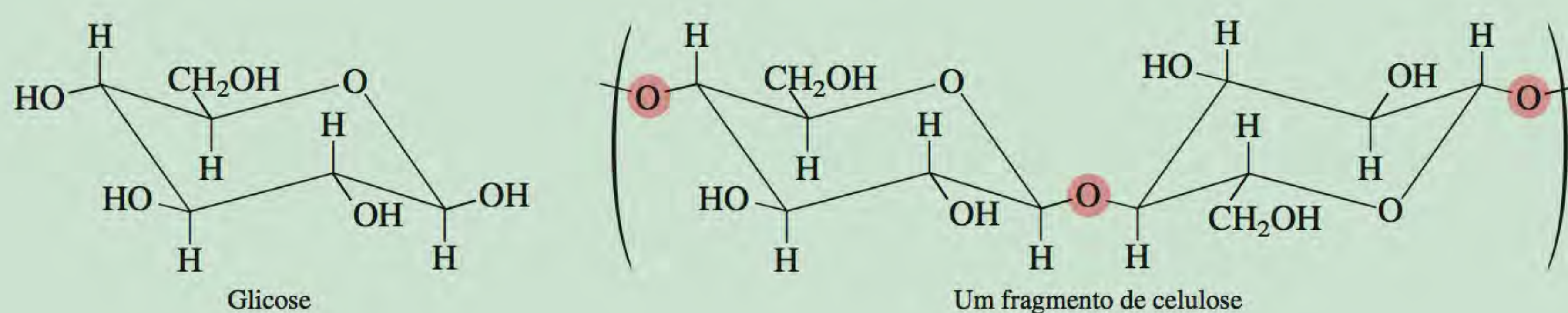
MISTÉRIO QUÍMICO

## Deterioração do papel

Os bibliotecários estão preocupados com os seus livros. Muitos dos livros antigos das suas coleções estão se esfarelando. De fato, a situação é tão grave que cerca de um terço dos livros da Biblioteca do Congresso dos Estados Unidos não está disponível para o público porque as páginas estão demasiado quebradiças. Por que os livros estão se deteriorando?

Até o final do século XVIII, praticamente todo o papel produzido no Hemisfério Ocidental era feito de linho ou algodão, que é principalmente celulose. Celulose é um polímero constituído por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$) ligadas de uma determinada maneira.

Glicose

Um fragmento de celulose

À medida que crescia a procura de papel, começou a ser usada pasta de madeira como fonte de celulose. A pasta de madeira também contém lignina, um polímero orgânico que confere rigidez ao papel, mas que se oxida facilmente, provocando a descoloração do papel. O papel feito de pasta de madeira que não foi tratada para remover a lignina é utilizado em livros e jornais que não precisam durar muito tempo.

Outro problema relacionado com o papel feito de pasta de madeira é sua porosidade. Os pequenos poros da superfície do papel ensopam-se de tinta de impressão, espalhando-a por uma área maior do que a pretendida. Para impedir que a tinta se espalhe, aplica-se a alguns papéis uma cobertura de sulfato de alumínio [$Al_2(SO_4)_3$] e resina, que tapa os orifícios. Este processo, chamado de "encolagem", torna a superfície lisa. Pode-se notar a diferença entre papéis com e sem "encolagem" tocando um papel de jornal e um papel com este tratamento. (Ou escrevendo nessas folhas de papel com uma caneta de feltro.) Escolheu-se o sulfato de alumínio para o tratamento porque ele é incolor e barato. Uma vez que o papel sem "encolagem" não se desfaz, o sulfato de alumínio deve ser responsável pela decomposição lenta. Mas por quê?

## Questões químicas

1. Quando os livros de papel "encolado" são guardados em uma atmosfera de elevada umidade, o $Al_2(SO_4)_3$ absorve umidade, que por fim produz íons $H^+$. Os íons $H^+$ catalisam a hidrólise da celulose ao ligarem-se aos átomos de O sombreados. A longa cadeia de unidades de glicose quebra-se, resultando no esfarelamento do papel. Escreva equações para a produção de íons $H^+$ pelo $Al_2(SO_4)_3$.
2. Para impedir que o papel se deteriore, a solução óbvia é tratá-los com uma base. Contudo, tanto NaOH (base forte) como $NH_3$ (base fraca) são más escolhas. Sugira como você poderia usar estas substâncias para neutralizar o ácido no papel e descreva os seus inconvenientes.

Papel danificado por ácidos.

3. Depois de muitos testes, os químicos desenvolveram um composto que estabiliza o papel: dietilzinco [$Zn(C_2H_5)_2$]. O dietilzinco é volátil, de modo que pode ser pulverizado sobre os livros. Ele reage com a água para formar óxido de zinco ($ZnO$) e etano gasoso ($C_2H_6$). (a) Escreva uma equação para esta reação. (b) $ZnO$ é um óxido anfótero. Qual é a sua reação com íons $H^+$?
4. Uma desvantagem do dietilzinco é ser muito inflamável ao ar. Portanto, não deve haver oxigênio quando se aplica este composto. Como você poderia retirar o oxigênio de uma sala antes de pulverizar o dietilzinco nas pilhas de livros de uma biblioteca?
5. Hoje o papel é "encolado" com dióxido de titânio ($TiO_2$) que, tal como o $ZnO$, é um composto branco não tóxico que impedirá a hidrólise da celulose. Que vantagem o $TiO_2$ tem em relação ao $ZnO$?

# 16 Equilíbrios ácido-base e equilíbrios de solubilidade



Estalactites (crescem a partir do teto) e estalagmites (crescem a partir do chão) em forma de coluna. Estas estruturas, compostas principalmente por carbonato de cálcio, podem levar milhares de anos para se formar.

## Neste capítulo

- Continuamos o estudo das propriedades ácido-base iniciado no Capítulo 15 ao considerar o efeito dos íons comuns na ionização ácida e, portanto, no pH da solução. (**16.2**)
- Depois estendemos a análise às soluções tampão, cujo pH permanece praticamente inalterado após a adição de pequenas quantidades de ácidos e de bases. (**16.3**)
- Concluímos nosso estudo da química ácido-base analisando a titulação ácido-base. Vamos aprender a calcular o pH durante qualquer fase da titulação que envolva ácidos e bases fortes e/ou fracos. Além disso, veremos como utilizar os indicadores ácido-base a fim de determinar o ponto final da titulação. (**16.4** e **16.5**)
- Em seguida abordamos um tipo de equilíbrio heterogêneo, que lida com a solubilidade de substâncias pouco solúveis. Vamos aprender a expressar a solubilidade destas substâncias em termos do produto de solubilidade. Vemos que tipos diferentes de íons metálicos podem ser separados com eficácia, dependendo dos seus diferentes produtos de solubilidade. (**16.6** e **16.7**)
- Veremos então como o princípio de Le Châtelier ajuda a explicar os efeitos de íons comuns e do pH na solubilidade. (**16.8** e **16.9**)
- Vamos ver como a formação de íons complexos, que é um tipo de reação ácido-base de Lewis, pode aumentar a solubilidade de um composto insolúvel. (**16.10**)
- Finalmente, aplicamos o princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa, ou seja, à identificação de íons em solução. (**16.12**)

Neste capítulo continuamos o estudo das reações ácido-base com uma discussão acerca da ação tampão e das titulações. Também abordamos outro tipo de equilíbrio aquoso – entre compostos ligeiramente solúveis e os seus íons em solução.

## 16.1 Equilíbrios homogêneos *versus* heterogêneos em solução

No Capítulo 15 vimos que os ácidos fracos e as bases fracas não se ionizam completamente em água. Assim, uma solução de um ácido fraco em equilíbrio, por exemplo, contém ácido não ionizado, íons $H^+$ e a base conjugada. No entanto, todas estas espécies estão dissolvidas e o sistema é um exemplo de equilíbrio homogêneo (ver Capítulo 14).

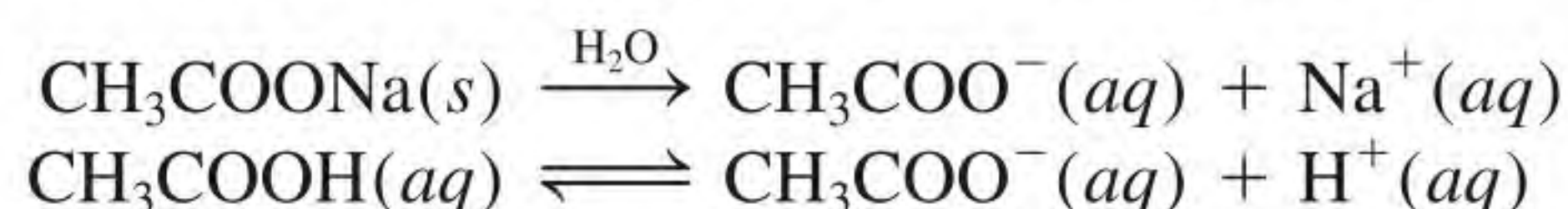
Outro tipo de equilíbrio, considerado na segunda metade deste capítulo, envolve a dissolução e precipitação de substâncias ligeiramente solúveis. Estes processos são exemplos de equilíbrios heterogêneos – isto é, eles pertencem a reações em que os componentes estão em mais de uma fase.

## 16.2 Efeito do íon comum

A nossa discussão da ionização ácido-base e da hidrólise salina, no Capítulo 15, limitou-se a soluções contendo um só soluto. Nesta seção consideramos as propriedades ácido-base de uma solução com dois solutos dissolvidos que contêm o mesmo íon (cátion ou ânion), chamado de *íon comum.*

O efeito do íon comum é apenas uma aplicação do princípio de Le Châtelier.

O íon comum reprime a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca. Ao dissolver acetato de sódio e ácido acético na mesma solução, por exemplo, ambos se dissociam e ionizam para produzir íons $CH_3COO^-$:

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$
$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

$CH_3COONa$ é um eletrólito forte e, portanto, está completamente dissociado em solução, mas $CH_3COOH$, um ácido fraco, está apenas ligeiramente ionizado em solução. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a adição de íons $CH_3COO^-$ provenientes de $CH_3COONa$ a uma solução de $CH_3COOH$ vai reprimir a ionização de $CH_3COOH$ (isto é, deslocar o equilíbrio da direita para a esquerda), diminuindo assim a concentração do íon hidrogênio. Por isso, uma solução contendo $CH_3COOH$ e $CH_3COONa$ será *menos* ácida do que uma solução que contenha somente $CH_3COOH$ à mesma concentração. O deslocamento do equilíbrio da ionização do ácido acético é causado pelos íons acetato resultantes do sal. $CH_3COO^-$ é o íon comum porque é fornecido tanto pelo $CH_3COOH$ quanto pelo $CH_3COONa$.

O ***efeito do íon comum*** *é o deslocamento do equilíbrio causado pela adição de um composto que tem um íon comum com a substância dissolvida.* O efeito do íon comum desempenha um papel importante na determinação do pH de uma solução e da solubilidade de um sal ligeiramente solúvel (que discutiremos mais adiante neste capítulo). Aqui vamos estudá-lo em relação ao pH de uma solução. Lembre-se de que, apesar de ter uma designação diferente, o efeito do íon comum não é mais do que um caso especial do princípio de Le Châtelier.

Consideremos o pH de uma solução que contém um ácido fraco, HA, e o sal solúvel do ácido fraco, tal como NaA. Começamos escrevendo

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

ou simplesmente $$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

A constante de ionização $K_a$ é dada por

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (16.1)$$

Rearranjando a Equação (16.1), temos

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

Aplicando o logaritmo negativo a ambos os lados, obtemos

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ou

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Assim

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (16.2)$$

onde

$$pK_a = -\log K_a \qquad (16.3)$$

O $pK_a$ está relacionado com o $K_a$ assim como o pH está relacionado com $[H^+]$. Recorde-se de que quanto mais forte for o ácido (isto é, quanto maior $K_a$), menor $pK_a$.

A Equação 16.2 é chamada de *equação de Henderson-Hasselbalch*. Uma forma mais geral desta expressão é

Não se esqueça de que $pK_a$ é constante para um dado ácido, mas a razão das concentrações na Equação (16.4) depende de uma dada solução.

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \qquad (16.4)$$

No nosso exemplo, HA é o ácido, e $A^-$, a base conjugada. Assim, se conhecermos $K_a$ e a concentração do ácido e do sal do ácido, conseguimos calcular o pH da solução.

É importante lembrar que a equação de Henderson-Hasselbalch é deduzida a partir da expressão da constante de equilíbrio, sendo válida independentemente da fonte que forneça a base conjugada (isto é, quer resulte apenas do ácido ou do ácido e do seu sal).

Em problemas que envolvem o efeito do íon comum, geralmente são dadas as concentrações iniciais do ácido fraco HA e a do seu sal, como NaA. Desde que as concentrações destas espécies sejam razoavelmente altas ($\geq$ 0,1 *M*), podemos desprezar a ionização do ácido e a hidrólise do sal. Trata-se de uma aproximação válida porque HA é um ácido fraco e a hidrólise do íon $A^-$ é geralmente muito pequena. Além disso, a presença de $A^-$ (proveniente de NaA) contribui para suprimir a hidrólise de $A^-$. Portanto, podemos usar as concentrações *iniciais* como as concentrações de equilíbrio na Equação (16.1) ou Equação (16.4).

No Exemplo 16.1 calculamos o pH de uma solução contendo um íon comum.

## Exemplo 16.1

(a) Calcule o pH de uma solução que contém $CH_3COOH$ 0,20 *M*. (b) Qual seria o pH de uma solução de $CH_3COOH$ 0,20 *M* e $CH_3COONa$ 0,30 *M?* O $K_a$ de $CH_3COOH$ é $1{,}8 \times 10^{-5}$.

***Estratégia*** (a) Calculamos $[H^+]$ e, por conseguinte, o pH da solução, utilizando o procedimento do Exemplo 15.8 (p. 683). (b) $CH_3COOH$ é um ácido fraco ($CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$) e $CH_3COONa$ é um sal solúvel que está completamente dissociado em solução ($CH_3COONa \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$). O íon comum aqui é o íon acetato, $CH_3COO^-$. No equilíbrio, as principais espécies em solução são $CH_3COOH$, $CH_3COO^-$, $Na^+$, $H^+$ e $H_2O$. O íon $Na^+$ não tem propriedades ácidas nem básicas e ignoramos a ionização da água. Uma vez que $K_a$ é uma constante de equilíbrio, o seu valor é o mesmo se tivermos só ácido ou uma mistura de ácido e o seu sal em solução. Assim, calculamos $[H^+]$ em equilíbrio e, portanto, o pH, se conhecermos $[CH_3COOH]$ e $[CH_3COO^-]$ em equilíbrio.

***Resolução*** (a) Neste caso, as alterações são

| | $CH_3COOH(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $CH_3COO^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,20 | | 0 | | 0 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $+x$ | | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0,20 - x$ | | $x$ | | $x$ |

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x}$$

Supondo que $0,20 - x \approx 0,20$, obtemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

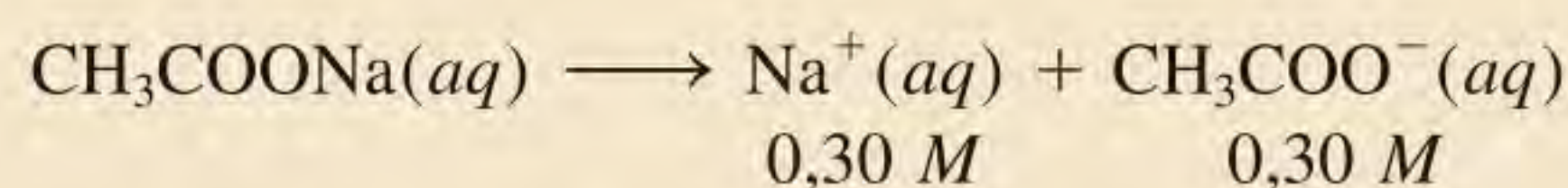
ou

$$x = [H^+] = 1,9 \times 10^{-3}\,M$$

Assim,

$$pH = -\log(1,9 \times 10^{-3}) = 2,72$$

(b) O acetato de sódio é um eletrólito forte, portanto, dissocia-se completamente em solução:

$$CH_3COONa(aq) \longrightarrow \underset{0,30\,M}{Na^+(aq)} + \underset{0,30\,M}{CH_3COO^-(aq)}$$

As concentrações iniciais, variações e concentrações finais das espécies envolvidas no equilíbrio são:

| | $CH_3COOH(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ | + | $CH_3COO^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,20 | | 0 | | 0,30 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $+x$ | | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $0,20 - x$ | | $x$ | | $0,30 + x$ |

Da Equação (16.1),

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x}$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Supondo que $0,30 + x \approx 0,30$ e $0,20 - x \approx 0,20$, obtemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x} \approx \frac{(x)(0,30)}{0,20}$$

ou $$x = [H^+] = 1,2 \times 10^{-5}\,M$$

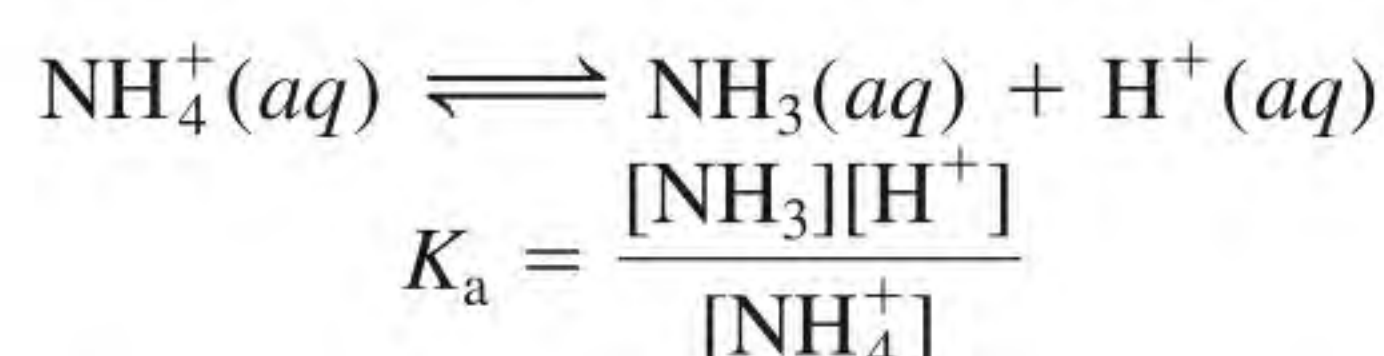
Assim, $$\text{pH} = -\log [H^+]$$
$$= -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,92$$

***Verificação*** Comparando os resultados em (a) e (b), vemos que quando está presente o íon comum ($CH_3COO^-$), o equilíbrio desloca-se da direita para a esquerda, de acordo com o princípio de Le Châtelier. Este efeito diminui a ionização do ácido fraco. Consequentemente, são produzidos menos íons $H^+$ em (b) e o pH da solução é mais alto do que em (a). Como sempre, você deve verificar a validade das hipóteses.

Problema semelhante: 16.5.

***Exercício*** Qual é o pH de uma solução que contém HCOOH 0,30 *M* e HCOOK 0,52 *M*? Compare o seu resultado com o pH de uma solução de HCOOH 0,30 *M*.

O efeito do íon comum também é exercido em uma solução contendo uma base fraca, como $NH_3$, e um sal da base, como $NH_4Cl$. No equilíbrio,

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$
$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Deduzimos a equação de Henderson-Hasselbalch para este sistema como segue. Rearranjando a equação anterior, obtemos

$$[H^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Aplicando o logaritmo negativo a ambos os lados, temos

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$
$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

ou $$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Uma solução que contenha $NH_3$ e o seu sal $NH_4Cl$ é *menos* básica que uma solução que contenha apenas $NH_3$ na mesma concentração. O íon comum $NH_4^+$ reprime a ionização de $NH_3$ na solução que contém a base e o sal.

Os fluidos para injeções intravenosas devem incluir sistemas tampão para manter o pH do sangue.

## 16.3 Soluções tampão

Uma ***solução tampão*** *é uma solução de (1) um ácido ou uma base fracos e (2) a sua base ou o seu ácido conjugados, respectivamente; ambos os componentes devem estar presentes. A solução tem a capacidade de resistir a variações de pH quando são adicionadas pequenas quantidades quer de ácido, quer de base*. Os tampões são muito importantes nos sistemas químicos e biológicos. O pH varia

Animação
Soluções tampão

muito no corpo humano de um fluido para outro; por exemplo, o pH do sangue é cerca de 7,4, enquanto o suco gástrico, no estômago, tem pH de aproximadamente 1,5. Estes valores de pH, que são cruciais para o bom funcionamento das enzimas e o balanço da pressão osmótica, mantêm-se constantes na maioria dos casos pela ação de tampões.

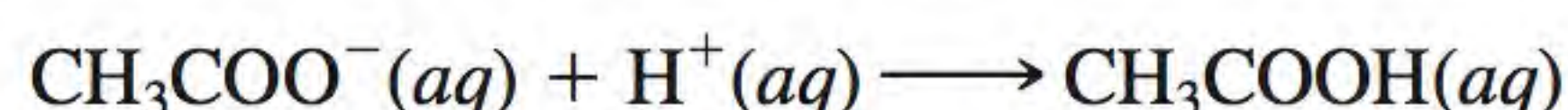
Uma solução tampão deve conter uma concentração de ácido relativamente elevada para reagir com os íons $OH^-$ que são adicionados, bem como uma concentração semelhante de base para reagir com íons $H^+$ acrescentados. Além disso, os componentes ácido e básico do tampão não devem consumir um ao outro em uma reação de neutralização. Estes requisitos são satisfeitos por um par ácido-base conjugado, por exemplo, um ácido fraco e a sua base conjugada (fornecida por um sal) ou uma base fraca e o seu ácido conjugado (fornecido por um sal).

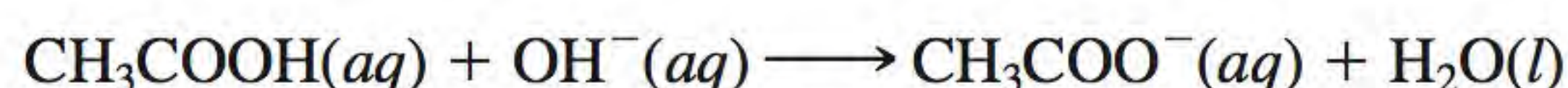
**Animação**
**Propriedades dos tampões**

É possível preparar uma solução tampão simples ao adicionar quantidades molares semelhantes de ácido acético ($CH_3COOH$) e o seu sal, acetato de sódio ($CH_3COONa$), à água. Supõe-se que as concentrações no equilíbrio do ácido e da base conjugada (do $CH_3COONa$) são as mesmas que as concentrações iniciais (ver p. 724). Uma solução que contenha estas duas substâncias tem a capacidade de neutralizar tanto os ácidos quanto as bases a ela adicionados. O acetato de sódio, um eletrólito forte, dissocia-se completamente em água:

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

Quando se adiciona um ácido, os íons $H^+$ vão ser consumidos pela base conjugada do tampão, $CH_3COO^-$, de acordo com a equação

$$CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow CH_3COOH(aq)$$

Ao adicionar uma base ao sistema tampão, os íons $OH^-$ serão neutralizados pelo ácido do tampão:

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

Como você pode ver, as duas reações que caracterizam este sistema tampão são idênticas às do efeito do íon comum descritas no Exemplo 16.1. A *capacidade tampão*, isto é, a eficácia da solução tampão, depende da quantidade de ácido e da base conjugada de que o tampão é feito. Quanto maior for essa quantidade, maior é a capacidade tampão.

Em geral, um sistema tampão pode ser representado como sal-ácido ou base-ácido conjugados. Assim, o sistema tampão acetato de sódio-ácido acético discutido anteriormente pode ser escrito como $CH_3COONa/CH_3COOH$ ou $CH_3COO^-/CH_3COOH$. A Figura 16.1 mostra o sistema tampão em ação.

O Exemplo 16.2 distingue sistemas tampão de combinações ácido-sal que não funcionam como tampões.

(a) (b) (c) (d)

**Figura 16.1** Uso do indicador ácido-base azul de bromofenol (adicionado a todas as soluções representadas) para ilustrar a ação de um tampão. O indicador tem uma cor azul-púrpura para valores de pH acima de 4,6 e amarela para valores de pH abaixo de 3,0. (a) Uma solução tampão constituída por 50 mL de $CH_3COOH$ 0,1 M e 50 mL de $CH_3COONa$ 0,1 M. O pH da solução é 4,7 e o indicador fica azul-púrpura. (b) Depois da adição de 40 mL de uma solução de HCl 0,1M à solução em (a), a cor permanece azul-púrpura. (c) Uma solução de 100 mL de $CH_3COOH$, cujo pH é 4,7. (d) Depois da adição de 6 gotas (cerca de 0,3 mL) de uma solução de HCl 0,1 M, a cor muda para amarelo. Sem a ação do tampão, o pH da solução diminui rapidamente para valores inferiores a 3,0 quando se adiciona HCl 0,1 M.

## Exemplo 16.2

Quais das seguintes soluções podem ser consideradas sistemas tampão? (a) $KH_2PO_4$/$H_3PO_4$, (b) $NaClO_4$/$HClO_4$, (c) $C_5H_5N$/$C_5H_5NHCl$ ($C_5H_5N$ é a piridina; seu $K_b$ é dado na Tabela 15.4). Explique a sua resposta.

***Estratégia*** O que constitui um sistema tampão? Qual das soluções anteriores contém um ácido fraco e seu sal (contendo a base fraca conjugada)? Qual das soluções anteriores contém uma base fraca e seu sal (contendo o ácido fraco conjugado)? Por que a base conjugada de um ácido forte não é capaz de neutralizar um ácido adicionado?

***Solução*** O critério para um sistema tampão é ter um ácido fraco e seu sal (contendo a base conjugada) ou uma base fraca e seu sal (contendo o ácido conjugado).

(a) $H_3PO_4$ é um ácido fraco e a sua base conjugada, $H_2PO_4^-$ é uma base fraca (ver Tabela 15.5). Portanto, este é um sistema tampão.

(b) Uma vez que $HClO_4$ é um ácido forte, a sua base conjugada, $ClO_4^-$, é uma base extremamente fraca. Isso significa que o íon $ClO_4^-$ não se combinará com um íon $H^+$ em solução para formar $HClO_4$. Portanto, o sistema não pode atuar como um tampão.

(c) De acordo com a Tabela 15.4, $C_5H_5N$ é uma base fraca e o seu ácido conjugado, $C_5H_5\overset{+}{N}H$ (cátion do sal $C_5H_5NHCl$ ), é um ácido fraco. Portanto, este é um sistema tampão.

Problemas semelhantes: 16.9, 16.10.

***Exercício*** Quais dos seguintes pares são soluções tampão? (a) KF/HF, (b) KBr/HBr, (c) $Na_2CO_3$/$NaHCO_3$.

O Exemplo 16.3 ilustra o efeito de uma solução tampão no pH.

## Exemplo 16.3

(a) Calcule o pH de um sistema tampão que contém $CH_3COOH$ 1,0 *M* e $CH_3COONa$ 1,0*M*. (b) Qual é o pH do sistema tampão depois da adição de 0,10 mol de HCl gasoso a 1,0L da solução? Considere que não há variação de volume da solução quando se adiciona o HCl.

***Estratégia*** (a) O pH do sistema tampão antes da adição de HCl pode ser calculado conforme descrito no Exemplo 16.1, porque é semelhante ao problema do íon comum. O $K_a$ do $CH_3COOH$ é $1,8 \times 10^{-5}$ (ver Tabela 15.3). (b) É útil fazer um esquema das variações que ocorrem neste caso.

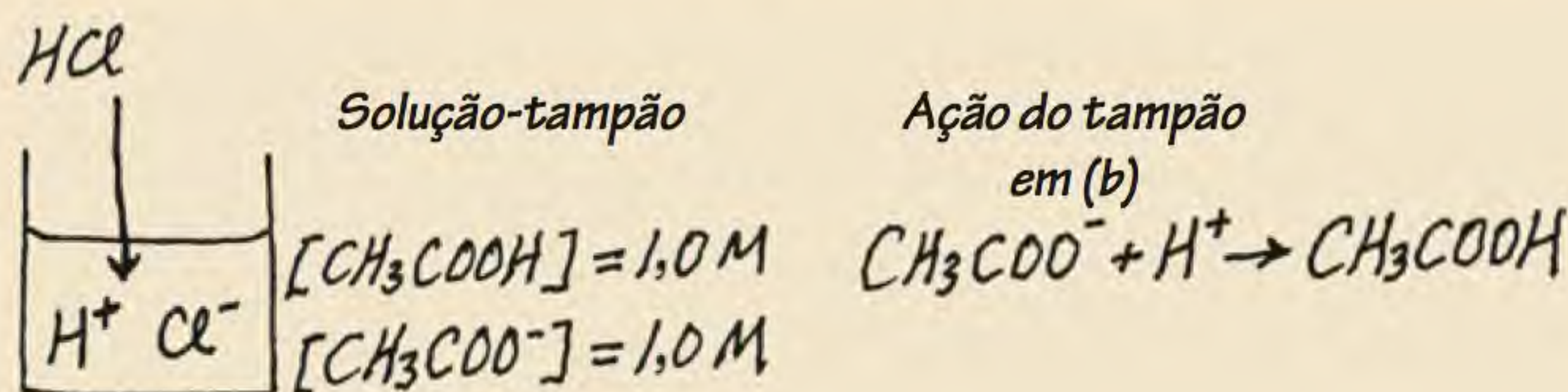
HCl

$H^+$ $Cl^-$

Solução-tampão

$[CH_3COOH] = 1,0\,M$

$[CH_3COO^-] = 1,0\,M$

Ação do tampão em (b)

$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$

***Resolução*** (a) Resumimos as concentrações das espécies no equilíbrio como segue:

| | $CH_3COOH(aq)$ $\rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ + | $CH_3COO^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início (*M*): | 1,0 | 0 | 1,0 |
| Variação (*M*): | $-x$ | $+x$ | $+x$ |
| Equilíbrio (*M*): | $1,0 - x$ | $x$ | $1,0 + x$ |

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1{,}0 + x)}{(1{,}0 - x)}$$

Supondo que $1{,}0 + x \approx 1{,}0$ e $1{,}0 - x \approx 1{,}0$, obtemos

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1{,}0 + x)}{(1{,}0 - x)} \approx \frac{x(1{,}0)}{1{,}0}$$

ou $x = [H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}\,M$

Assim, $pH = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) = 4{,}74$

Quando as concentrações do ácido e da base conjugada são iguais, o pH do tampão é igual ao p$K_a$ do ácido.

(b) Quando se adiciona HCl à solução, as variações iniciais são

| | $HCl(aq) \longrightarrow$ | $H^+(aq)$ + | $Cl^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início (mol): | 0,10 | 0 | 0 |
| Variação (mol): | −0,10 | +0,10 | +0,10 |
| Final (mol): | 0 | 0,10 | 0,10 |

O íon $Cl^-$ é um íon espectador em solução porque é a base conjugada de um ácido forte.

Os íons $H^+$ provenientes do HCl, um ácido forte, reagem completamente com a base conjugada do tampão, $CH_3COO^-$. Nesta altura, é mais conveniente trabalhar com mols do que com molaridade. Isso porque, em alguns casos, o volume da solução pode variar quando se adiciona uma substância. Uma variação de volume altera a molaridade, mas não o número de mols. A reação de neutralização é indicada a seguir:

| | $CH_3COO^-(aq)$ + | $H^+(aq) \longrightarrow$ | $CH_3COOH(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início (mol): | 1,0 | 0,10 | 1,0 |
| Variação (mol): | −0,10 | −0,10 | +0,10 |
| Final (mol): | 0,90 | 0 | 1,1 |

Finalmente, para calcular o pH do tampão depois da neutralização do ácido, voltamos a converter em molaridade, dividindo o número de mols por 1,0 L de solução.

| | $CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons$ | $H^+(aq)$ + | $CH_3COO^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 1,1 | 0 | 0,90 |
| Variação ($M$): | $-x$ | $+x$ | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $1{,}1 - x$ | $x$ | $0{,}90 + x$ |

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0{,}90 + x)}{1{,}1 - x}$$

Assumindo que $0{,}90 + x \approx 0{,}90$ e $1{,}1 - x \approx 1{,}1$, obtemos

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0{,}90 + x)}{1{,}1 - x} \approx \frac{x(0{,}90)}{1{,}1}$$

ou $x = [H^+] = 2{,}2 \times 10^{-5}\,M$

Assim, $pH = -\log(2{,}2 \times 10^{-5}) = 4{,}66$

(*Continua*)

(*Continuação*)

**Problema semelhante: 16.17.**

***Verificação*** O pH diminui apenas um pouco após a adição de HCl. Isto está em conformidade com a ação de uma solução tampão.

***Exercício*** Calcule o pH do sistema tampão $NH_3$ 0,30 $M$/$NH_4Cl$ 0,36 $M$. Qual é o pH depois da adição de 20,0 mL de NaOH 0,050 $M$ a 80,0 mL da solução tampão?

Na solução tampão examinada no Exemplo 16.3 há uma diminuição de pH (a solução torna-se mais ácida) devido à adição de HCl. Também podemos comparar a variação na concentração dos íons $H^+$ da seguinte forma:

$$\text{Antes da adição de HCl: } [H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}\,M$$
$$\text{Depois da adição de HCl: } [H^+] = 2{,}2 \times 10^{-5}\,M$$

Assim, a concentração do íon $H^+$ aumenta por um fator de

$$\frac{2{,}2 \times 10^{-5}\,M}{1{,}8 \times 10^{-5}\,M} = 1{,}2$$

Para avaliar a eficácia do tampão $CH_3COONa/CH_3COOH$, vejamos o que aconteceria se adicionássemos 0,10 mol de HCl a 1L de água. Comparemos o aumento na concentração de íons $H^+$.

$$\text{Antes da adição de HCl: } [H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$$
$$\text{Depois da adição de HCl: } [H^+] = 0{,}10\,M$$

Como resultado da adição de íons HCl, a concentração de íons $H^+$ aumenta por um fator de

$$\frac{0.10\,M}{1{,}0 \times 10^{-7}\,M} = 1{,}0 \times 10^{6}$$

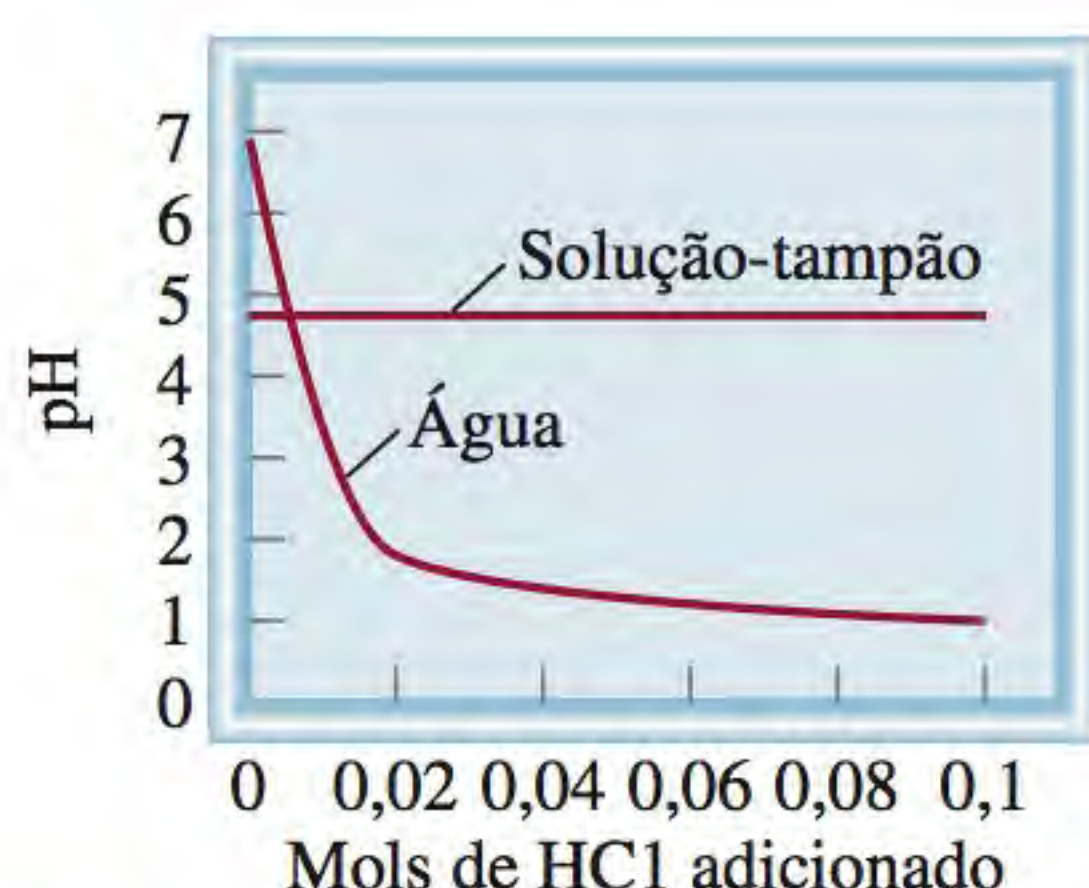
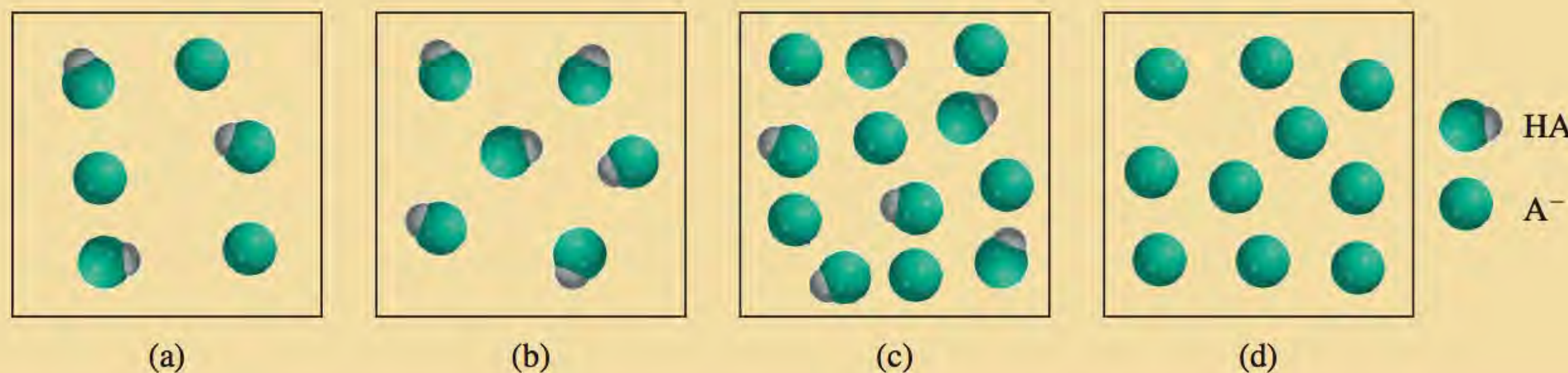
ou seja, um milhão de vezes! Esta comparação mostra que uma escolha apropriada da solução tampão pode manter a concentração de íons $H^+$, ou o pH, aproximadamente constante (Figura 16.2).



**Figura 16.2** Comparação da variação de pH ao adicionar 0,10 mol de HCl a 1 L de água pura e a 1L de solução tampão acetato, conforme descrito no Exemplo 16.3.

## *Revisão de conceitos*

Os diagramas seguintes representam soluções contendo um ácido fraco HA e/ou o seu sal de sódio NaA. Quais são as soluções que podem atuar como um tampão? Qual é a solução que tem a maior capacidade tampão? Para simplificar, os íons $Na^+$ e as moléculas de água foram omitidos.

## Preparação de uma solução tampão com um pH específico

Suponha agora que queiramos preparar uma solução tampão com um pH específico. Como fazer isso? A Equação (16.4) indica que, se as concentrações do ácido e da sua base conjugada são aproximadamente iguais, isto é, se [ácido conjugado] ≈ [base conjugada], então

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

ou

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a$$

Assim, para preparar uma solução tampão, trabalhamos de trás para a frente. Primeiro, escolhemos um ácido fraco cujo $pK_a$ seja próximo do valor do pH desejado. A seguir, substituímos os valores de pH e $pK_a$ na Equação (16.4) para obter o quociente [base conjugada]/[ácido]. Esta razão pode então ser convertida em quantidades molares para a preparação da solução tampão. O Exemplo 16.4 mostra essa abordagem.

### Exemplo 16.4

Descreva como preparar um "tampão fosfato" com pH de aproximadamente 7,40.

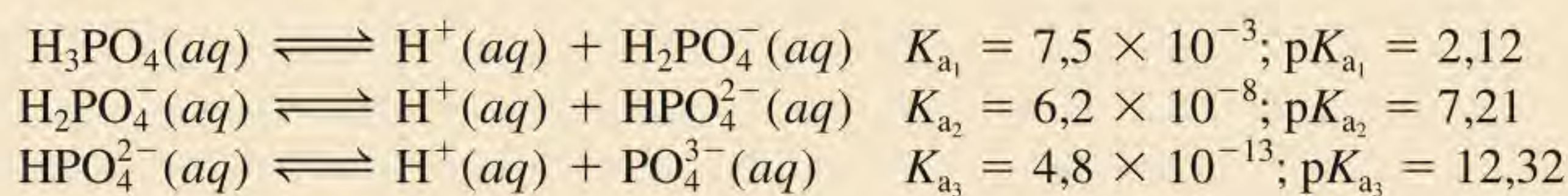
***Estratégia*** Para um tampão atuar com eficácia, as concentrações do componente ácido e da base conjugada devem ser aproximadamente iguais. De acordo com a Equação (16.4), quando o pH desejado for próximo do $pK_a$ do ácido, isto é, quando pH ≈ $pK_a$,

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

ou

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 1$$

***Resolução*** Como o ácido fosfórico é um ácido triprótico, escrevemos as três etapas da ionização como segue. Os valores de $K_a$ são obtidos da Tabela 15.5 e os de $pK_a$ são calculados com a Equação (16.3).

$$H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \qquad K_{a_1} = 7{,}5 \times 10^{-3};\ pK_{a_1} = 2{,}12$$
$$H_2PO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \qquad K_{a_2} = 6{,}2 \times 10^{-8};\ pK_{a_2} = 7{,}21$$
$$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \qquad K_{a_3} = 4{,}8 \times 10^{-13};\ pK_{a_3} = 12{,}32$$

Dos três sistemas tampão, o mais apropriado é $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$, porque o seu $pK_a$ é o mais próximo do pH desejado. Usando a equação de Henderson-Hasselbalch, escrevemos

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$
$$7{,}40 = 7{,}21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$
$$\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0{,}19$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Aplicando o antilog, obtemos

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{0,19} = 1,5$$

Portanto, um modo de preparar um tampão fosfato com pH 7,40 é dissolver mono-hidrogenofosfato de sódio ($Na_2HPO_4$) e di-hidrogenofosfato de sódio ($NaH_2PO_4$) na razão molar de 1,5:1,0 em água. Por exemplo, podíamos dissolver 1,5 mol de $Na_2HPO_4$ e 1,0 mol de $NaH_2PO_4$ em água suficiente para fazer 1 L de solução.

Problemas semelhantes: 16.19, 16.20.

***Exercício*** Como você prepararia um litro de "tampão carbonato" com pH 10,10? São fornecidos ácido carbônico ($H_2CO_3$), hidrogenocarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e carbonato de sódio ($Na_2CO_3$). Ver os valores de $K_a$ na Tabela 15.5.

O texto *Química em Ação* na página 734 ilustra a importância dos sistemas tampão no corpo humano.

## 16.4 Titulações ácido-base

Animação
Titulações ácido-base

Tendo discutido as soluções tampão, podemos agora analisar os aspectos quantitativos das titulações ácido-base (ver Seção 4.6). Consideraremos três tipos de reações: (1) titulações que envolvem um ácido forte e uma base forte, (2) titulações envolvendo um ácido fraco e uma base forte e (3) titulações que envolvem um ácido forte e uma base fraca. As titulações que envolvem um ácido fraco e uma base fraca são complicadas devido à hidrólise quer do cátion, quer do ânion do sal formado, sendo difícil determinar o ponto de equivalência nestes casos. Logo, não trataremos destas titulações aqui. A Figura 16.3 mostra o arranjo experimental para monitorar o pH durante uma titulação.

### Titulações ácido forte-base forte

A reação entre um ácido forte (por exemplo, HCl) e uma base forte (por exemplo, NaOH) pode ser representada por

$$NaOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

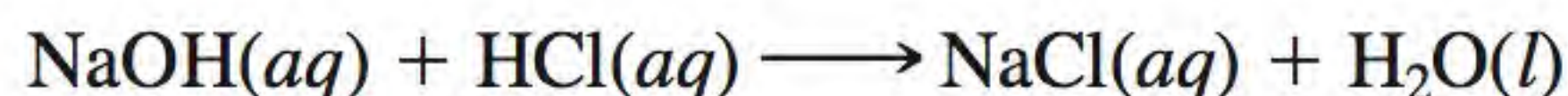



**Figura 16.3** Aparelho medidor de pH para monitorar uma titulação ácido-base.

| Volume de NaOH adicionado (mL) | pH |
|---|---|
| 0,0 | 1,00 |
| 5,0 | 1,18 |
| 10,0 | 1,37 |
| 15,0 | 1,60 |
| 20,0 | 1,95 |
| 22,0 | 2,20 |
| 24,0 | 2,69 |
| 25,0 | 7,00 |
| 26,0 | 11,29 |
| 28,0 | 11,75 |
| 30,0 | 11,96 |
| 35,0 | 12,22 |
| 40,0 | 12,36 |
| 45,0 | 12,46 |
| 50,0 | 12,52 |

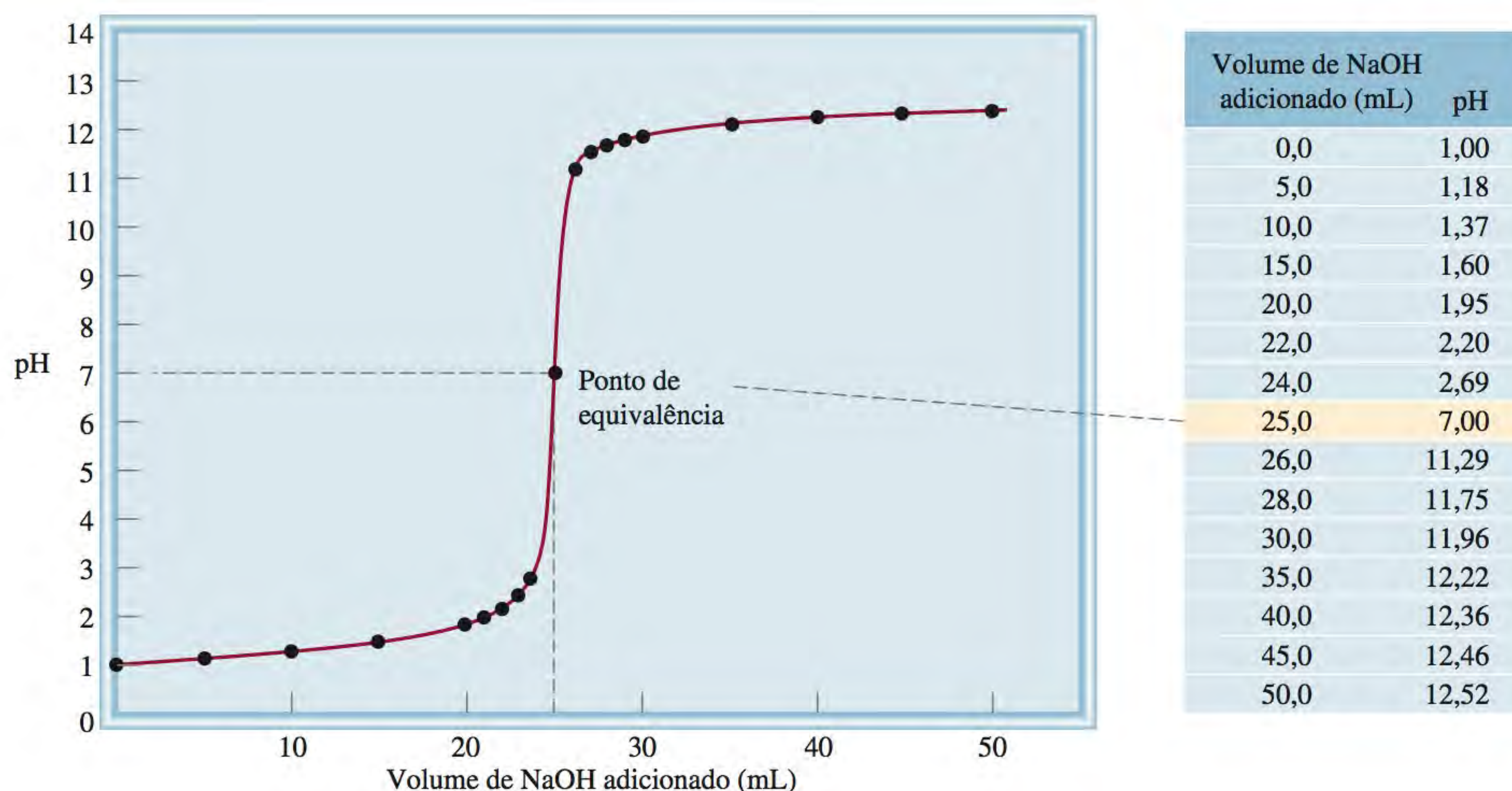
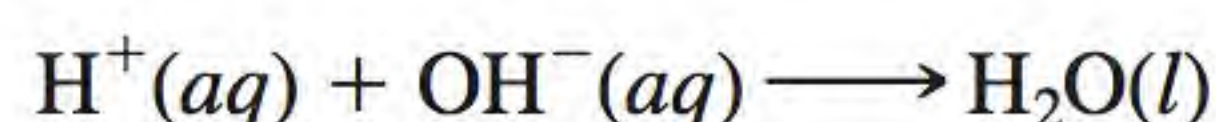



**Figura 16.4** Curva da variação do pH com o volume de base adicionado em uma titulação ácido forte-base forte. Adiciona-se uma solução de NaOH 0,100 M (de uma bureta) a 25,0 mL de HCl 0,100 *M* em um erlenmeyer (ver Figura 4.21). Esta curva em geral é chamada de curva de titulação.

ou em termos da equação iônica

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Considere a adição de uma solução de NaOH 0,100 *M* (de uma bureta) a 25,0 mL de HCl 0,100 *M* em um erlenmeyer. Por conveniência, usamos somente três algarismos significativos para o volume e a concentração e dois algarismos significativos para o pH. A Figura 16.4 mostra a curva dos valores do pH da titulação (também conhecida como curva de titulação). Antes da adição de NaOH, o pH do ácido é dado por −log (0,100), ou 1,00. Quando se adiciona NaOH, no início o pH da solução aumenta lentamente. Perto do ponto de equivalência, o pH começa a subir de forma abrupta e, no ponto de equivalência (isto é, no ponto em que reagiram quantidades equimolares de ácido e de base), a curva sobe quase verticalmente. Em uma titulação ácido forte-base forte, as concentrações do íon hidrogênio e do íon hidróxido são muito baixas no ponto de equivalência (aproximadamente $1,0 \times 10^{-7}$ *M*). Assim, a adição de uma única gota de base pode causar um grande aumento em $[OH^-]$ e no pH da solução. Além do ponto de equivalência, o pH volta a aumentar lentamente com a adição de NaOH.

É possível calcular o pH da solução em cada fase da titulação. Apresentamos aqui três exemplos de cálculos.

1. *Depois da adição de 10,0 mL de NaOH 0,100 M a 25,0 mL de HCl 0,100 M.* O volume total de solução é 35,0 ml. O número de mols de NaOH em 10,0 mL é

$$10{,}0 \text{ mL} \times \frac{0{,}100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Uma forma mais rápida de calcular o número de mols de NaOH é escrever

$$10{,}0 \text{ mL} \times \frac{0{,}100 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O número de mols de HCl originalmente presentes em 25,0 mL de solução é

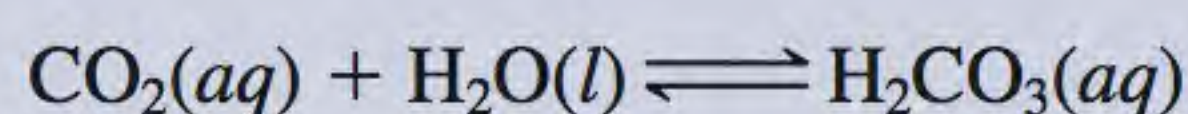
$$25{,}0 \text{ mL} \times \frac{0{,}100 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

QUÍMICA EM AÇÃO

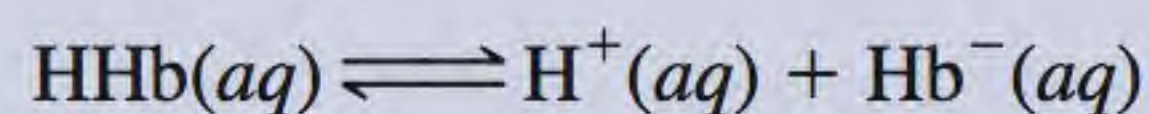
## Mantendo o pH do sangue

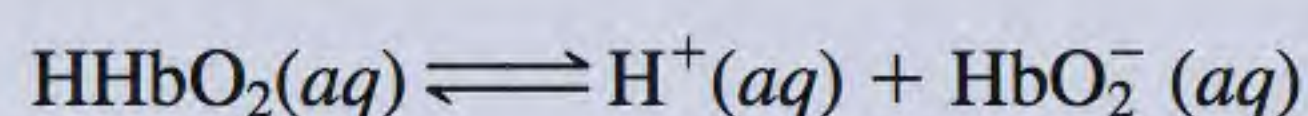
Todos os animais superiores precisam de um sistema circulatório que transporte combustível e oxigênio para os processos vitais e remova as excreções. No corpo humano, esta troca vital ocorre no fluido versátil conhecido como sangue, do qual existem cerca de 5 L em um adulto médio. O sangue que circula nos tecidos transporta oxigênio e nutrientes para manter as células vivas, e remove o dióxido de carbono e outros resíduos. A natureza faz uso de vários sistemas tampão para distribuir o oxigênio e remover o dióxido de carbono de um modo extremamente eficiente.

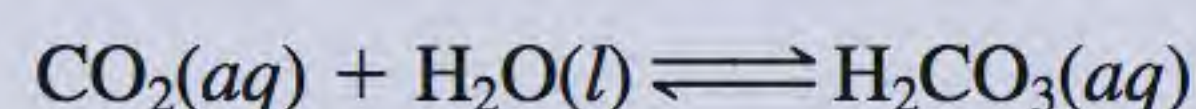
O sangue é um sistema extremamente complexo mas, para os nossos objetivos, precisamos apenas de dois componentes essenciais: o plasma sanguíneo e os glóbulos vermelhos, ou *eritrócitos*. O plasma sanguíneo contém muitos compostos, incluindo proteínas, íons metálicos e fosfatos inorgânicos. Os eritrócitos contêm moléculas de hemoglobina, assim como a enzima *anidrase carbônica*, que catalisa tanto a formação do ácido carbônico ($H_2CO_3$) como a sua decomposição:

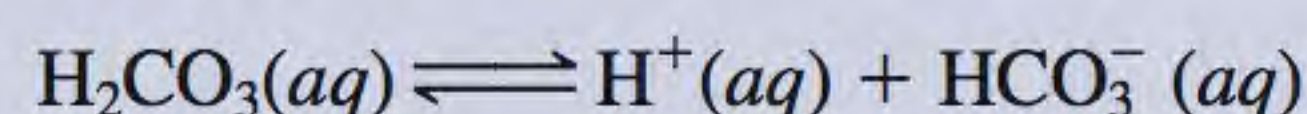
$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

As substâncias no interior do eritrócito estão protegidas do fluido extracelular (plasma sanguíneo) por uma membrana celular que é permeável apenas a algumas substâncias.

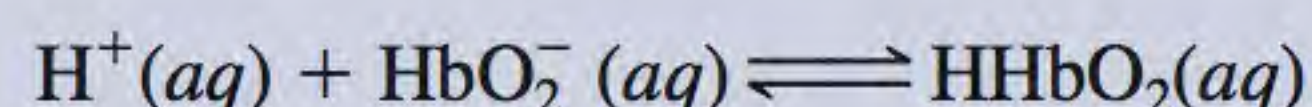
O pH do plasma sanguíneo é mantido em aproximadamente 7,40 por vários sistemas tampão, sendo o mais importante o sistema $HCO_3^-/H_2CO_3$. No eritrócito, onde o pH é 7,25, os principais sistemas tampão são $HCO_3^-/H_2CO_3$ e hemoglobina. A molécula de hemoglobina é uma proteína complexa (massa molar 65 000 g) que contém vários prótons ionizáveis. Fazendo uma aproximação grosseira, podemos tratá-la como um ácido monoprótico HHb:

$$HHb(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Hb^-(aq)$$

onde HHb representa a molécula de hemoglobina e $Hb^-$ é a base conjugada de HHb. A oxi-hemoglobina ($HHbO_2$), formada pela combinação de oxigênio com a hemoglobina, é um ácido mais forte que HHb:

$$HHbO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HbO_2^-(aq)$$

Como mostra a figura da página 735, o dióxido de carbono produzido pelos processos metabólicos difunde-se para dentro do eritrócito, onde é rapidamente convertido a $H_2CO_3$ pela anidrase carbônica:

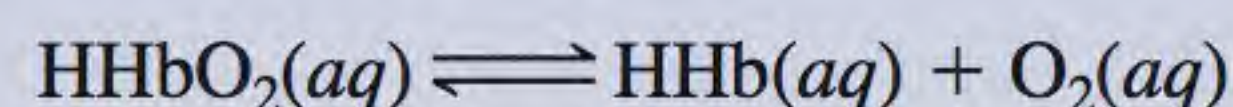
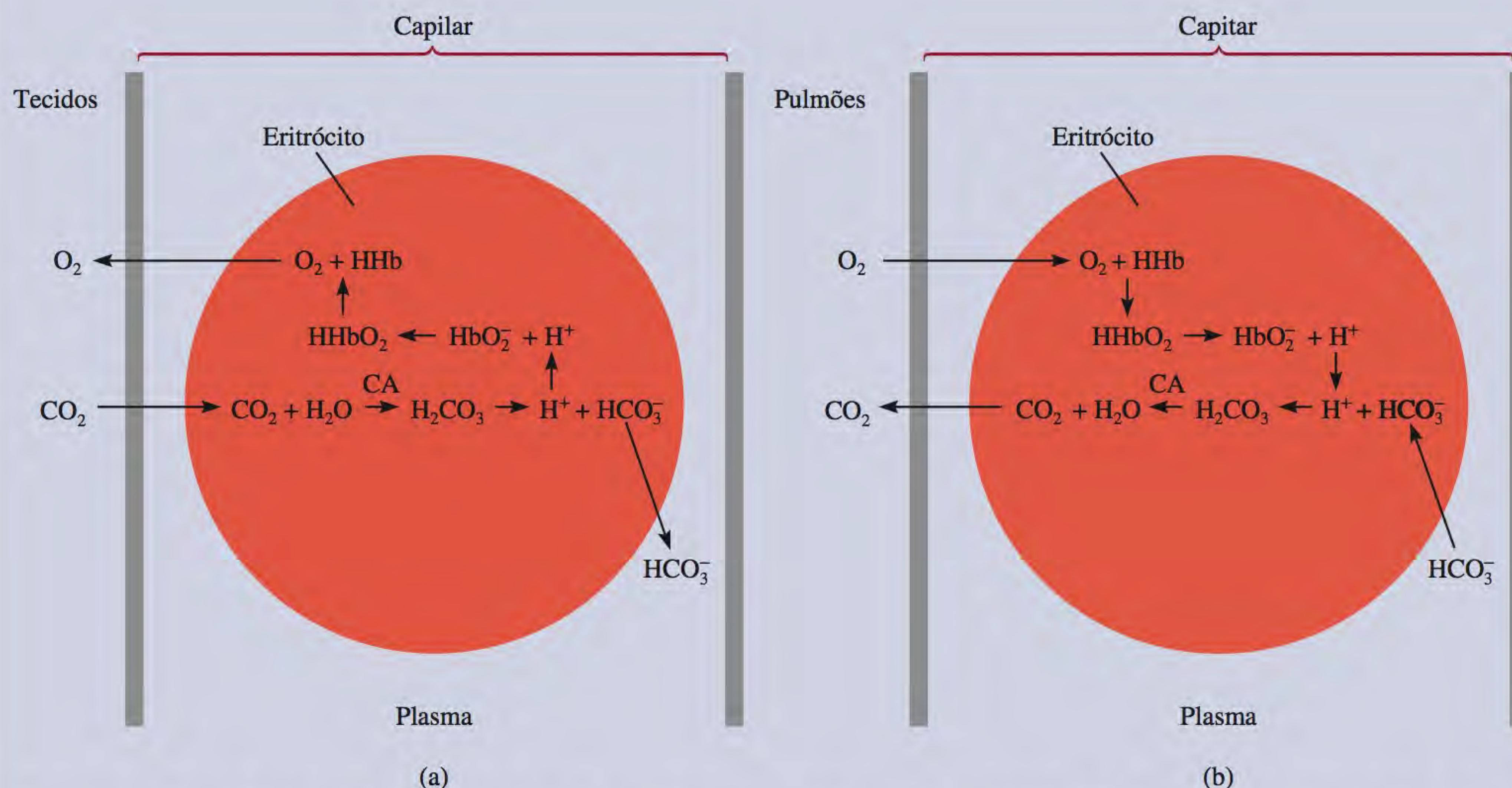
$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

A ionização do ácido carbônico

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

tem duas consequências importantes. A primeira é que o íon bicarbonato se difunde para fora do eritrócito e é transportado pelo plasma para os pulmões. Este é o principal mecanismo para remover o dióxido de carbono. A segunda é que os íons $H^+$ desviam o equilíbrio a favor da molécula de oxi-hemoglobina não ionizada:

$$H^+(aq) + HbO_2^-(aq) \rightleftharpoons HHbO_2(aq)$$

Uma vez que $HHbO_2$ libera oxigênio mais facilmente do que a sua base conjugada ($HbO_2^-$), a formação do ácido promove a seguinte reação da esquerda para a direita:

$$HHbO_2(aq) \rightleftharpoons HHb(aq) + O_2(aq)$$

Micrografia eletrônica de glóbulos vermelhos em um pequeno ramo de uma artéria.

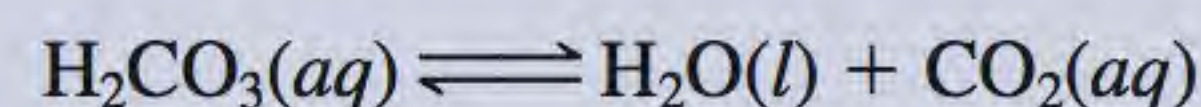
(a) (b)

Transporte e liberação de oxigênio-dióxido de carbono pelo sangue. (a) A pressão parcial do $CO_2$ é maior nos tecidos onde se dá o metabolismo do que no plasma. Por isso, ele difunde-se para os capilares sanguíneos e depois para os eritrócitos. Ali, é convertido em ácido carbônico pela enzima anidrase carbônica (CA). Os prótons fornecidos pelo ácido carbônico combinam-se então com os ânions $HbO_2^-$ para formar $HHbO_2$ que, por fim, se dissocia para dar HHb e $O_2$. Uma vez que a pressão parcial de $O_2$ é maior nos eritrócitos do que nos tecidos, as moléculas de oxigênio se difundem para fora dos eritrócitos até os tecidos. Os íons bicarbonato também se difundem para fora dos eritrócitos e são transportados pelo plasma para os pulmões. (b) Nos pulmões, os processos são exatamente o inverso. As moléculas de oxigênio se difundem dos pulmões, onde têm uma pressão parcial mais elevada, para os eritrócitos. Ali combinam-se com HHb para formar $HHbO_2$. Os prótons fornecidos pelo $HHbO_2$ combinam-se com íons bicarbonato difundidos para os eritrócitos, vindos do plasma, para formar ácido carbônico. Na presença de anidrase carbônica, o ácido carbônico é convertido em $H_2O$ e $CO_2$. O $CO_2$ se difunde então para fora dos eritrócitos até chegar aos pulmões, onde é expirado.

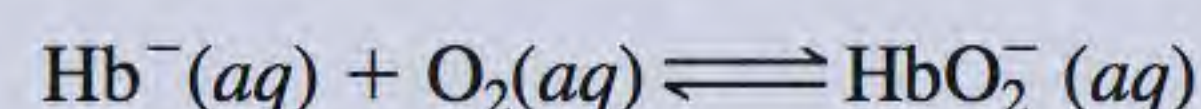
As moléculas de $O_2$ se difundem para fora do eritrócito e são recebidas pelas outras células dos tecidos para realizar o metabolismo.

Quando o sangue venoso volta aos pulmões, os processos referidos anteriormente são invertidos. Os íons bicarbonato se difundem agora para o eritrócito, onde reagem com a hemoglobina para formar ácido carbônico:

$$HHb(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons Hb^-(aq) + H_2CO_3(aq)$$

A maior parte do ácido é então convertida em $CO_2$ pela anidrase carbônica:

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO_2(aq)$$

O dióxido de carbono se difunde até os pulmões e é expirado. A formação dos íons $Hb^-$ (devido à reação entre HHb e $HCO_3^-$ representada na coluna esquerda) também favorece a captação do oxigênio nos pulmões

$$Hb^-(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2^-(aq)$$

porque $Hb^-$ tem maior afinidade para o oxigênio do que HHb.

Quando o sangue arterial volta a fluir pelos tecidos do corpo, todo o ciclo se repete.

Lembre-se de que 1 mol de NaOH ≏ 1 mol HCl.

Portanto, a quantidade de HCl que ficou depois da neutralização parcial é $(2,50 \times 10^{-3}) - (1,00 \times 10^{-3})$, ou $1,50 \times 10^{-3}$ mol. A seguir determina-se a concentração de $H^+$ em 35,0 mL de solução como segue:

$$\frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}}{35,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0429 \text{ mol HCl/L}$$
$$= 0,0429\ M \text{ HCl}$$

Assim, $[H^+] = 0,0429\ M$ e o pH da solução é

$$\text{pH} = -\log 0,0429 = 1,37$$

Nem $Na^+$ nem $Cl^-$ se hidrolisam.

2. *Depois da adição de 25,0 mL de NaOH 0,100 M a 25,0 mL de HCl 0,100 M.* Este é um cálculo simples porque envolve uma reação de neutralização completa e o sal (NaCl) não sofre hidrólise. No ponto de equivalência, $[H^+] = [OH^-] = 1,00 \times 10^{-7}\ M$ e o pH da solução é 7,00.
3. *Depois da adição de 35,0 mL de NaOH 0,100 M a 25,0 mL de HCl 0,100 M.* O volume total de solução é agora 60,0 ml. O número de mols de NaOH adicionado é

$$35,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O número de mols de HCl em 25,0 mL de solução é $2,50 \times 10^{-3}$. Depois da neutralização completa de HCl, o número de mols de NaOH a mais é $(3,50 \times 10^{-3}) - (2,50 \times 10^{-3})$, ou $1,00 \times 10^{-3}$ mol. A concentração de NaOH em 60,0 mL de solução é

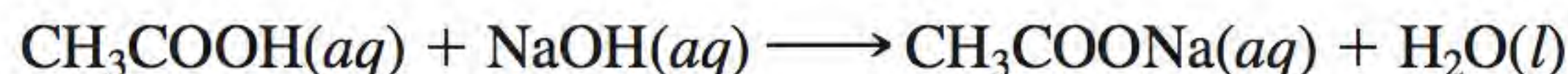
$$\frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{60,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0167 \text{ mol NaOH/L}$$
$$= \text{NaOH } 0,0167\ M$$

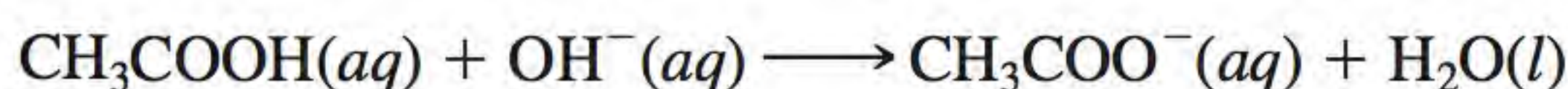
Assim, $[OH^-] = 0,0167\ M$ e $\text{pOH} = -\log 0,0167 = 1,78$. Portanto, o pH da solução é

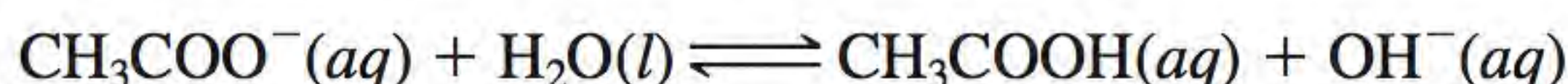
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14,00 - \text{pOH} \\ &= 14,00 - 1,78 \\ &= 12,22 \end{aligned}$$

## Titulações ácido fraco-base forte

Considere a reação de neutralização entre o ácido acético (um ácido fraco) e o hidróxido de sódio (uma base forte):

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

Esta equação pode ser simplificada para

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

O íon acetato hidrolisa-se da seguinte forma:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Portanto, no ponto de equivalência, quando só temos acetato de sódio, o pH será *maior que* 7 como resultado do excesso de íons $OH^-$ que se formam (Figura 16.5).

| Volume de NaOH adicionado (mL) | pH |
|---|---|
| 0,0 | 2,87 |
| 5,0 | 4,14 |
| 10,0 | 4,57 |
| 15,0 | 4,92 |
| 20,0 | 5,35 |
| 22,0 | 5,61 |
| 24,0 | 6,12 |
| 25,0 | 8,72 |
| 26,0 | 10,29 |
| 28,0 | 11,75 |
| 30,0 | 11,96 |
| 35,0 | 12,22 |
| 40,0 | 12,36 |
| 45,0 | 12,46 |
| 50,0 | 12,52 |

Ponto de equivalência

Volume de NaOH adicionado (mL)

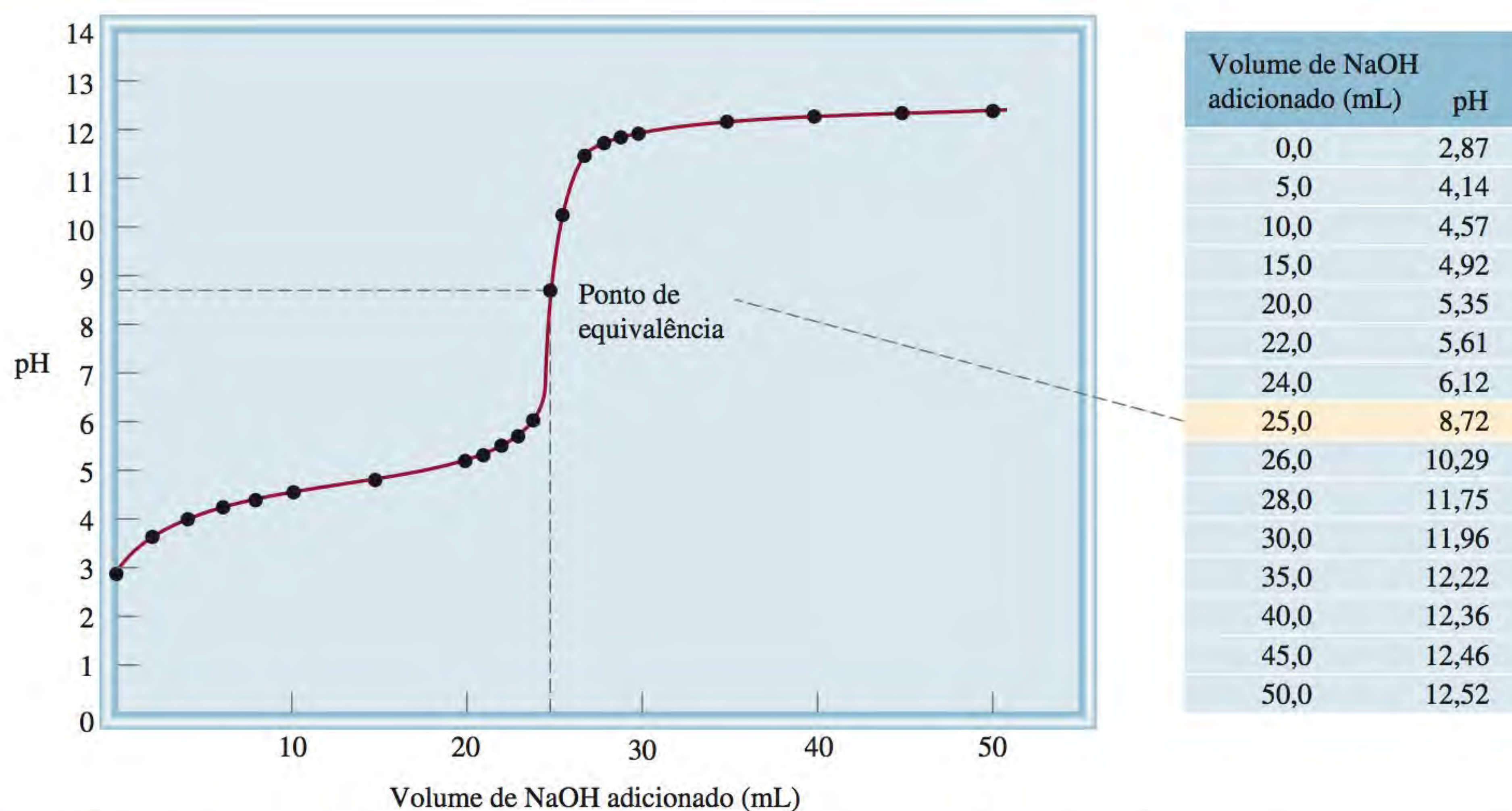



**Figura 16.5** Curva da variação do pH com o volume de base adicionado em uma titulação ácido fraco-base forte. Adiciona-se uma solução de NaOH 0,100 *M* (de uma bureta) a 25,0 mL de $CH_3COOH$ 0,100 *M* em um erlenmeyer. Devido à hidrólise do sal formado, o pH no ponto de equivalência é maior que 7.

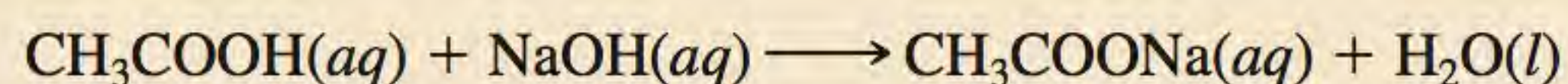
Note que esta situação é análoga à hidrólise do acetato de sódio ($CH_3COONa$) (ver p. 699).

O Exemplo 16.5 aborda a titulação de um ácido fraco com uma base forte.

## Exemplo 16.5

Calcule o pH na titulação de 25,0 mL de ácido acético 0,100 *M* com hidróxido de sódio depois de adicionar à solução do ácido (a) 10,0 mL de NaOH 0,100 *M*, (b) 25,0 mL de NaOH 0,100 *M*, (c) 35,0 mL de NaOH 0,100 *M*.

***Estratégia*** A reação entre $CH_3COOH$ e NaOH é

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

Vemos que 1 mol de $CH_3COOH \simeq$ 1 mol de NaOH. Portanto, é possível calcular o número de mols de base que reagem com o ácido em cada etapa da titulação, e o pH é calculado pelo excesso de ácido ou de base que fica na solução. No entanto, no ponto de equivalência, a neutralização é completa e o pH da solução depende da hidrólise do sal formado, $CH_3COONa$.

***Resolução*** (a) O número de mols de NaOH em 10,0 mL é

$$10{,}0 \text{ mL} \times \frac{0{,}100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O número de mols de $CH_3COOH$ inicialmente em 25,0 mL de solução é

$$25{,}0 \text{ mL} \times \frac{0{,}100 \text{ mol } CH_3COOH}{1 \text{ L } CH_3COOH \text{ sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

A partir de agora trabalhamos com mols porque, quando duas soluções se misturam, o volume aumenta. Como o volume aumenta, a molaridade varia, mas o número de mols continua igual. As variações no número de mols estão indicadas a seguir:

| | $CH_3COOH(aq)$ + | $NaOH(aq)$ ⟶ | $CH_3COONa(aq)$ + $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|
| Início (mol): | $2,50 \times 10^{-3}$ | $1,00 \times 10^{-3}$ | 0 |
| Variação (mol): | $-1,00 \times 10^{-3}$ | $-1,00 \times 10^{-3}$ | $+1,00 \times 10^{-3}$ |
| Final (mol): | $1,50 \times 10^{-3}$ | 0 | $1,00 \times 10^{-3}$ |

Nesta altura, temos um sistema tampão formado por $CH_3COOH$ e $CH_3COO^-$ (do sal $CH_3COONa$). Para calcular o pH da solução, escrevemos

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]K_a}{[CH_3COO^-]}$$

$$= \frac{(1,50 \times 10^{-3})(1,8 \times 10^{-5})}{1,00 \times 10^{-3}} = 2,7 \times 10^{-5}\,M$$

Dado que o volume da solução é o mesmo para $CH_3COOH$ e $CH_3COO^-$ (35 mL), a razão do número de mols presente é igual à razão das suas concentrações molares.

Portanto, $\quad pH = -\log(2,7 \times 10^{-5}) = 4,57$

(b) Estas quantidades (isto é, 25,0 mL de NaOH 0,100 *M* reagindo com 25,0 mL de $CH_3COOH$ 0,100 *M*) correspondem ao ponto de equivalência. O número de mols de NaOH em 25,0 mL de solução é

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

As variações no número de mols estão indicadas a seguir:

| | $CH_3COOH(aq)$ + | $NaOH(aq)$ ⟶ | $CH_3COONa(aq)$ + $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|
| Início (mol): | $2,50 \times 10^{-3}$ | $2,50 \times 10^{-3}$ | 0 |
| Variação (mol): | $-2,50 \times 10^{-3}$ | $-2,50 \times 10^{-3}$ | $+2,50 \times 10^{-3}$ |
| Final (mol): | 0 | 0 | $2,50 \times 10^{-3}$ |

No ponto de equivalência, as concentrações do ácido e da base são zero. O volume total é (25,0 + 25,0) mL ou 50,0 mL e, assim, a concentração do sal é

$$[CH_3COONa] = \frac{2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$= 0,0500 \text{ mol/L} = 0,0500\,M$$

O próximo passo consiste em calcular o pH da solução que resulta da hidrólise dos íons $CH_3COO^-$. Seguindo o procedimento descrito no Exemplo 15.13 e com o valor da constante de ionização básica ($K_b$) para o $CH_3COO^-$ indicado na Tabela 15.3, escrevemos

$$K_b = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0,0500 - x}$$

$$x = [OH^-] = 5,3 \times 10^{-6}\,M,\ pH = 8,72$$

(c) Depois da adição de 35,0 mL de NaOH, a solução já ultrapassou bastante o ponto de equivalência. O número de mols de NaOH originalmente é

$$35\ 0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

As variações no número de mols estão indicadas a seguir:

| | $CH_3COOH(aq)$ + | $NaOH(aq)$ ⟶ | $CH_3COONa(aq)$ + $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|
| Início (mol): | $2{,}50 \times 10^{-3}$ | $3{,}50 \times 10^{-3}$ | 0 |
| Variação (mol): | $-2{,}50 \times 10^{-3}$ | $-2{,}50 \times 10^{-3}$ | $+2{,}50 \times 10^{-3}$ |
| Final (mol): | 0 | $1{,}00 \times 10^{-3}$ | $2{,}50 \times 10^{-3}$ |

Desta forma, temos duas espécies em solução responsáveis pela basicidade da solução: $OH^-$ e $CH_3COO^-$ (do $CH_3COONa$). Contudo, como $OH^-$ é uma base muito mais forte do que $CH_3COO^-$, podemos desprezar a hidrólise dos íons $CH_3COO^-$ e calcular o pH da solução usando apenas a concentração dos íons $OH^-$. O volume total das duas soluções juntas é (25,0 + 35,0) mL ou 60,0 mL, portanto, calculamos a concentração de $OH^-$ como segue:

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{60{,}0\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}}$$

$$= 0{,}0167\ \text{mol/L} = 0{,}0167\ M$$

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log 0{,}0167 = 1{,}78$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - 1{,}78 = 12{,}22$$

Problema semelhante: 9.35

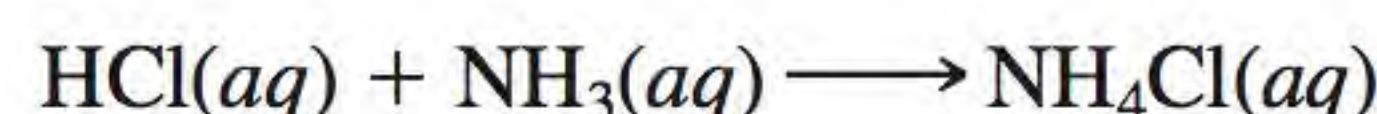
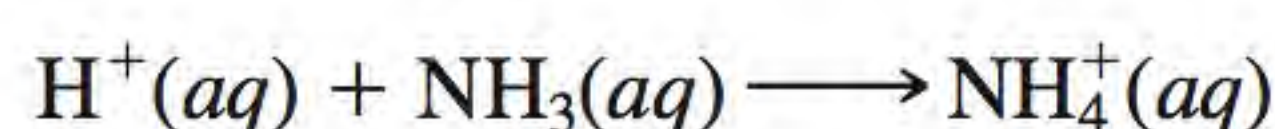
***Exercício*** Foram titulados exatamente 100 mL de ácido nitroso ($HNO_2$) 0,10 $M$ com uma solução de NaOH 0,10 $M$. Calcule o pH (a) da solução inicial, (b) do ponto em que foram adicionados 80 mL da base, (c) do ponto de equivalência, (d) do ponto em que foram adicionados 105 mL da base.

## Titulações ácido forte-base fraca

Considere a titulação de HCl, um ácido forte, com $NH_3$, uma base fraca:

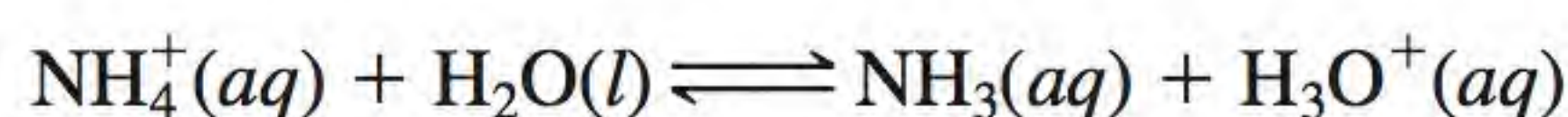
$$HCl(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

ou simplesmente

$$H^+(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

O pH no ponto de equivalência é *inferior a* 7 devido à hidrólise do íon $NH_4^+$:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

ou simplesmente

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

Devido à volatilidade da solução aquosa de amônia, é mais conveniente adicionar ácido clorídrico da bureta a esta solução. A Figura 16.6 mostra a curva de titulação desta experiência.

## Exemplo 16.6

Calcule o pH do ponto de equivalência em uma titulação de 25,0 mL de $NH_3$ 0,100 $M$ com uma solução de HCl 0,100 $M$.

***Estratégia*** A reação entre $NH_3$ e HCl é

$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

(*Continua*)

| Volume de HCl adicionado (mL) | pH |
|---|---|
| 0,0 | 11,13 |
| 5,0 | 9,86 |
| 10,0 | 9,44 |
| 15,0 | 9,08 |
| 20,0 | 8,66 |
| 22,0 | 8,39 |
| 24,0 | 7,88 |
| 25,0 | 5,28 |
| 26,0 | 2,70 |
| 28,0 | 2,22 |
| 30,0 | 2,00 |
| 35,0 | 1,70 |
| 40,0 | 1,52 |
| 45,0 | 1,40 |
| 50,0 | 1,30 |

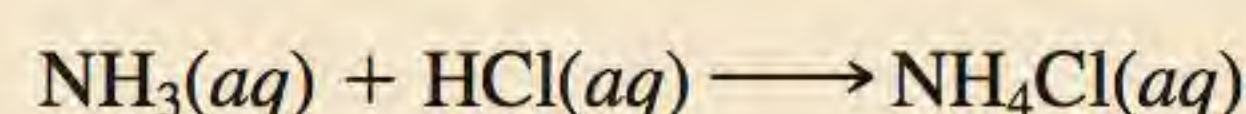
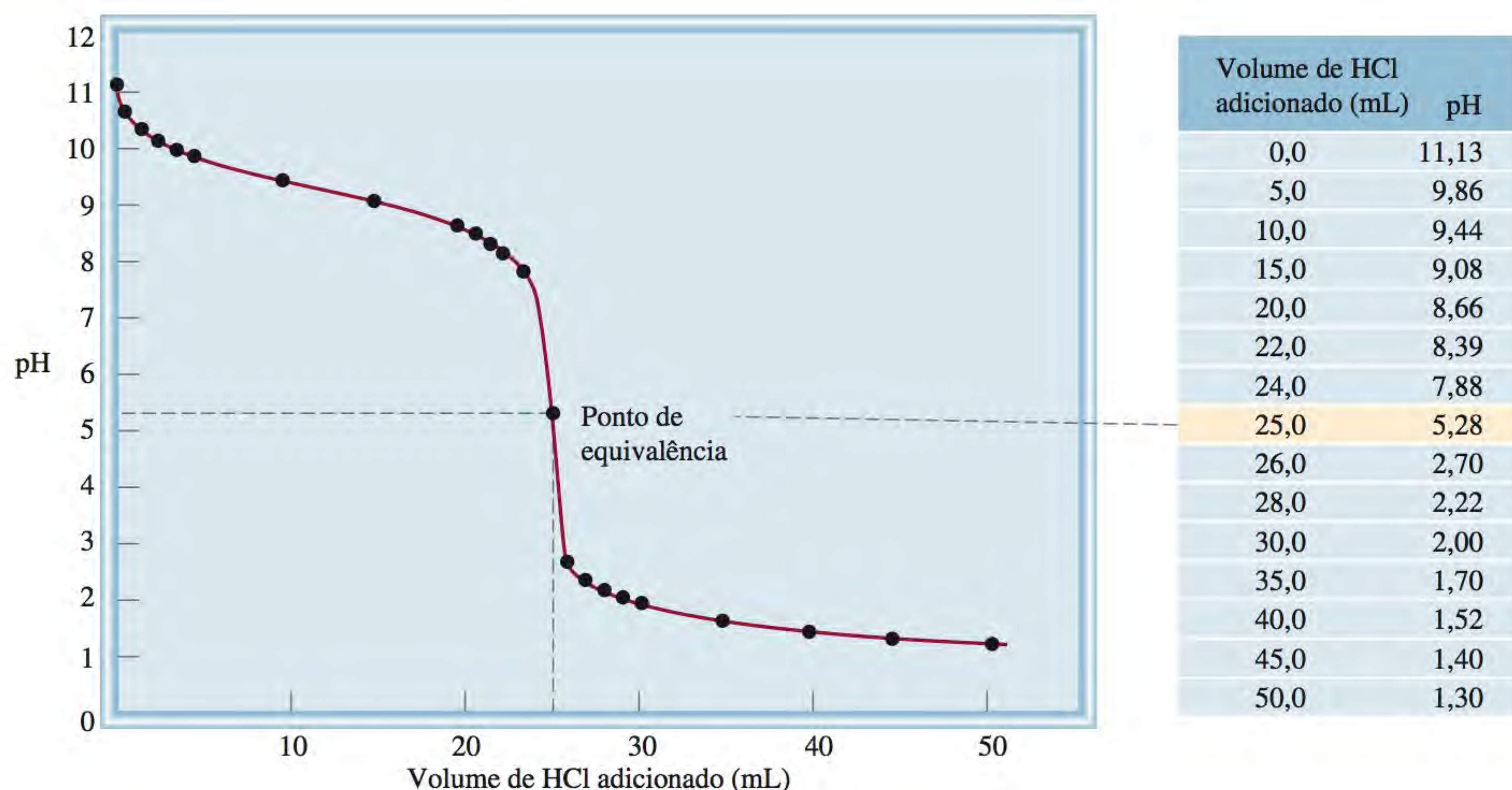



**Figura 16.6** Curva da variação do pH com o volume de base adicionado em uma titulação ácido forte-base fraca. Adiciona-se uma solução de HCl 0,100 *M* (de uma bureta) a 25,0 mL de uma solução $NH_3$ 0,100 *M* em um erlenmeyer. Devido à hidrólise do sal formado, o pH no ponto de equivalência é inferior a 7.

(*Continuação*)

Vemos que 1 mol $NH_3 \simeq$ 1 mol HCl. No ponto de equivalência, as principais espécies em solução são o sal $NH_4Cl$ (dissociado nos íons $NH_4^+$ e $Cl^-$) e água. Determinamos primeiro a concentração de $NH_4Cl$ formado. Depois calculamos o pH que resulta da hidrólise do íon $NH_4^+$. O íon $Cl^-$ não reage com a água, visto que é a base conjugada de um ácido forte, HCl. Como habitual, ignoramos a ionização da água.

***Resolução*** O número de mols de $NH_3$ em 25,0 mL de uma solução 0,100 *M* é

$$25{,}0 \text{ mL} \times \frac{0{,}100 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ L NH}_3} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

No ponto de equivalência, o número de mols de HCl adicionado é igual ao número de mols de $NH_3$. As variações no número de mols estão indicadas a seguir:

| | $NH_3(aq)$ | + $HCl(aq)$ | $\longrightarrow NH_4Cl(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início (mol): | $2{,}50 \times 10^{-3}$ | $2{,}50 \times 10^{-3}$ | 0 |
| Variação (mol): | $-2{,}50 \times 10^{-3}$ | $-2{,}50 \times 10^{-3}$ | $+2{,}50 \times 10^{-3}$ |
| Final (mol): | 0 | 0 | $2{,}50 \times 10^{-3}$ |

No ponto de equivalência, as concentrações tanto do ácido como da base são iguais a zero. O volume total é (25,0 mL + 25,0 mL) ou 50,0 mL, e a concentração do sal é

$$[NH_4Cl] = \frac{2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50{,}0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$
$$= 0{,}0500 \text{ mol/L} = 0{,}0500\ M$$

O pH da solução no ponto de equivalência é determinado pela hidrólise dos íons $NH_4^+$. Seguimos o procedimento da página 699.

*Etapa 1:* Representamos a hidrólise do cátion $NH_4^+$, sendo $x$ a concentração no equilíbrio de $NH_3$ e íons $H^+$ em mol/L:

| | $NH_4^+(aq)$ | $\rightleftharpoons$ | $NH_3(aq)$ + | $H^+(aq)$ |
|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | 0,0500 | | 0,000 | 0,000 |
| Variação ($M$): | $-x$ | | $+x$ | $+x$ |
| Equilíbrio ($M$): | $(0{,}0500 - x)$ | | $x$ | $x$ |

*Etapa 2:* Obtemos o valor de $K_a$ para $NH_4^+$ a partir da Tabela 15.4:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}0500 - x}$$

Aplicando a aproximação $0{,}0500 - x \approx 0{,}0500$, obtemos

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}0500 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}0500}$$

$$x = 5{,}3 \times 10^{-6}\ M$$

Verifique sempre a validade da aproximação.

Assim, o pH é dado por

$$\text{pH} = -\log(5{,}3 \times 10^{-6})$$
$$= 5{,}28$$

***Verificação*** Note que o pH da solução é ácido. Isso é o que seria de se esperar da hidrólise do íon amônio.

Problema semelhante: 16.33.

***Exercício*** Calcule o pH no ponto de equivalência da titulação de 50 mL de metilamina 0,10 $M$ (ver Tabela 15.4) com uma solução de HCl 0,20 $M$.

### Revisão de conceitos

Em quais das seguintes titulações o pH no ponto de equivalência não será neutro? (a) NaOH com $HNO_2$, (b) KOH com $HClO_4$, (c) KOH com HCOOH, (d) $CH_3NH_2$ com $HNO_3$.

## 16.5 Indicadores ácido-base

O ponto de equivalência, como vimos, é o ponto em que o número de mols de íons $OH^-$ é igual ao número de mols de íons $H^+$ originalmente presentes. Para determinar o ponto de equivalência em uma titulação, precisamos saber exatamente que volume de uma base (na bureta) temos de adicionar a um ácido em um frasco. Um modo de saber é adicionar algumas gotas de um indicador ácido-base à solução do ácido no início da titulação. Vimos no Capítulo 4 que um indicador é geralmente um ácido (ou uma base) orgânico fraco que apresenta cores nitidamente diferentes nas formas não ionizada e ionizada. Estas duas formas estão relacionadas com o pH da solução em que o indicador é dissolvido. O ***ponto final*** de uma titulação *ocorre quando o indicador muda de cor*. Contudo, nem todos os indicadores mudam de cor no mesmo valor de pH, assim, a escolha de um indicador para uma dada titulação depende da natureza do ácido e da base utilizados na titulação (isto é, se são fortes ou fracos). A escolha apropriada do indicador para uma titulação permite usar o ponto final para determinar o ponto de equivalência, conforme mostrado na página 742.

O ponto final é onde a cor do indicador se altera. O ponto de equivalência é onde a neutralização se completa. Experimentalmente utilizamos o ponto final para estimar o ponto de equivalência.

Consideremos um ácido monoprótico fraco a que chamaremos HIn. Para ser um indicador eficaz, HIn e a sua base conjugada, $In^-$, devem ter cores nitidamente diferentes. Em solução, o ácido ioniza-se pouco:

$$HIn(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + In^-(aq)$$

Se o indicador estiver em um meio suficientemente ácido, o equilíbrio desloca-se para a esquerda, de acordo com o princípio de Le Châtelier, e a cor predominante do indicador é a da forma não ionizada (HIn). Por outro lado, em um meio básico, o equilíbrio desloca-se para a direita e predomina a cor da base conjugada ($In^-$). De um modo aproximado, podemos usar os seguintes quocientes entre concentrações para prever a cor que o indicador apresentará:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad \text{predomina a cor do ácido (HIn)}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0{,}1 \quad \text{predomina a cor da base conjugada } (In^-)$$

Se $[HIn] \approx [In^-]$, então a cor do indicador é uma combinação das cores de HIn e $In^-$.

**Os indicadores típicos mudam de cor ao longo do intervalo de pH dado por pH = p$K_a$ ± 1, onde $K_a$ é a constante de ionização ácida do indicador.**

O ponto final de um indicador não ocorre a um pH específico; há uma gama de valores dentro da qual ocorre o ponto final. Na prática, escolhemos um indicador cujo ponto final esteja incluído na zona abrupta da curva de titulação. Como o ponto de equivalência também fica nesta zona abrupta da curva, esta escolha assegura que o pH do ponto de equivalência ficará dentro da gama em que o indicador muda de cor. Na Seção 4.6 afirmamos que a fenolftaleína é um indicador apropriado para a titulação de NaOH e HCl. A fenolftaleína é incolor em soluções ácidas e neutras, mas rosa-avermelhado em soluções básicas. As experiências mostram que, com um pH < 8,3, o indicador é incolor, mas começa a ficar rosa-avermelhado quando o pH ultrapassa 8,3. Como mostra a Figura 16.4, o fato de a inclinação ser muito brusca perto do ponto de equivalência faz a adição de uma quantidade muito pequena de NaOH (digamos, 0,05 mL, que é aproximadamente o volume de uma gota da bureta) produzir um aumento muito grande do pH da solução. Contudo, é importante o fato de a zona mais abrupta do perfil de pH incluir a faixa em que a fenolfta-

**Figura 16.7** Curva da titulação de um ácido forte com uma base forte. Como as regiões onde os indicadores vermelho de metila e fenolftaleína mudam de cor estão incluídas na zona de variação brusca do pH, eles podem ser usados para detectar o ponto de equivalência da titulação. O azul de timol, por exemplo, não pode ser usado para o mesmo propósito. (Ver Tabela 16.1.)

**Figura 16.8** Soluções que contêm extratos de repolho roxo (obtido pela fervura do repolho na água), produzem diferentes cores quando tratados com um ácido e com uma base. O pH das soluções aumenta da esquerda para a direita.

leína muda de incolor para rosa-avermelhado. Sempre que ocorre essa correspondência, o indicador pode ser usado para localizar o ponto de equivalência da titulação (Figura 16.7).

Muitos indicadores ácido-base são pigmentos de plantas. Por exemplo, ao ferver pedaços de repolho roxo em água, é possível extrair pigmentos que têm cores diferentes a vários pH (Figura 16.8). A Tabela 16.1 apresenta um conjunto de indicadores utilizados frequentemente em titulações ácido-base. A escolha do indicador depende das forças do ácido e da base a serem titulados. O Exemplo 16.7 ilustra este ponto.

## Exemplo 16.7

Que indicador(es), dos representados na Tabela 16.1, você usaria para as titulações ácido-base (a) na Figura 16.4, (b) na Figura 16.5, (c) na Figura 16.6?

***Estratégia*** A escolha de um indicador para uma dada titulação baseia-se no fato de a faixa de pH em que o indicador muda de cor se sobrepor à zona abrupta da curva de titulação. De outro modo, não podemos usar a mudança de cor para localizar o ponto de equivalência.

(*Continua*)

**Tabela 16.1** Alguns indicadores ácido-base comuns

| | Cor | | |
|---|---|---|---|
| **Indicador** | **Em ácido** | **Em base** | **Faixa de pH*** |
| Azul de timol | Vermelho | Amarelo | 1,2-2,8 |
| Azul de bromofenol | Amarelo | Púrpura-azulado | 3,0-4,6 |
| Alaranjado de metila | Laranja | Amarelo | 3,1-4,4 |
| Vermelho de metila | Vermelho | Amarelo | 4,2-6,3 |
| Azul de clorofenol | Amarelo | Vermelho | 4,8-6,4 |
| Azul de bromotimol | Amarelo | Azul | 6,0-7,6 |
| Vermelho de cresol | Amarelo | Vermelho | 7,2-8,8 |
| Fenolftaleína | Incolor | Rosa-avermelhado | 8,3-10,0 |

*A faixa de pH define-se como o intervalo em que a cor muda da cor ácida para a cor básica.

(*Continuação*)

***Solução*** (a) Perto do ponto de equivalência, o pH da solução muda abruptamente de 4 para 10. Portanto, todos os indicadores, exceto azul de timol, azul de bromofenol e alaranjado de metila, podem ser usados na titulação.

(b) Neste caso, a variação brusca cobre os valores de pH entre 7 e 10, portanto, os indicadores apropriados são vermelho de cresol e fenolftaleína.

(c) Aqui, a variação brusca da curva de pH abrange a faixa de pH entre 3 e 7, portanto, os indicadores apropriados são azul de bromofenol, alaranjado de metila, vermelho de metila e azul de clorofenol.

Problema semelhante: 16.43.

***Exercício*** Use os valores da Tabela 16.1 para especificar que indicador(es) você usaria nas seguintes titulações: (a) HBr com $CH_3NH_2$, (b) $HNO_3$ com NaOH, (c) $HNO_2$ *versus* KOH.

### Revisão de conceitos

Sob que condições o ponto final de uma titulação ácido-base representará com precisão o ponto de equivalência?

Imagens do intestino grosso obtidas com contraste de $BaSO_4$.

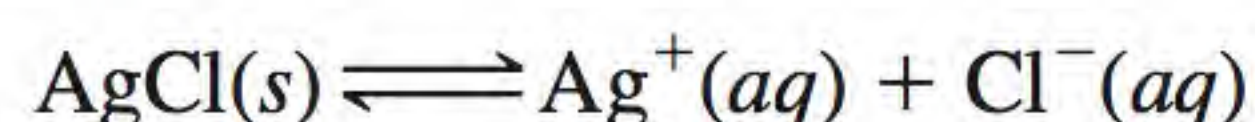
## 16.6 Equilíbrios de solubilidade

As reações de precipitação são importantes na indústria, na medicina e no nosso quotidiano. Por exemplo, a preparação de muitos compostos químicos essenciais na indústria, como o carbonato de sódio ($Na_2CO_3$), baseia-se em reações de precipitação. A dissolução em meio ácido do esmalte dos dentes, essencialmente constituído por hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$], causa a cárie dentária. O sulfato de bário ($BaSO_4$), um sal insolúvel e opaco aos raios X, é usado como meio de diagnóstico de problemas no tubo digestivo. As estalactites e estalagmites, constituídas por carbonato de cálcio ($CaCO_3$), são formadas por uma reação de precipitação, o mesmo acontecendo com muitos alimentos, como o caramelo.

As regras para a previsão da solubilidade de compostos iônicos em água foram introduzidas na Seção 4.2. Embora úteis, estas regras não permitem fazer previsões quantitativas sobre a quantidade de um dado composto iônico que se dissolverá em água. Para desenvolver um tratamento quantitativo, começamos pelo que já sabemos sobre o equilíbrio químico. Na discussão que segue, o solvente é a água e a temperatura é 25°C (a menos que seja dito o contrário).

### Produto de solubilidade

Considere uma solução saturada de cloreto de prata em contato com cloreto de prata sólido. O equilíbrio de solubilidade pode ser indicado como

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

O cloreto de prata é um sal insolúvel (ver Tabela 4.2). A quantidade reduzida de AgCl sólido que se dissolve em água deve se dissociar em íons $Ag^+$ e $Cl^-$. Sabemos do Capítulo14 que, em reações heterogêneas, a concentração do sólido é constante. Assim, podemos escrever a constante de equilíbrio para a dissolução do AgCl (ver Exemplo 14.5) como

Lembre-se de que a atividade do sólido é igual a um (p. 633).

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

onde $K_{ps}$ é a constante de produto de solubilidade, ou simplesmente o *produto de solubilidade*. Em geral, o ***produto de solubilidade*** de um composto é *o produto das concentrações molares dos íons constituintes elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos na equação de equilíbrio*.

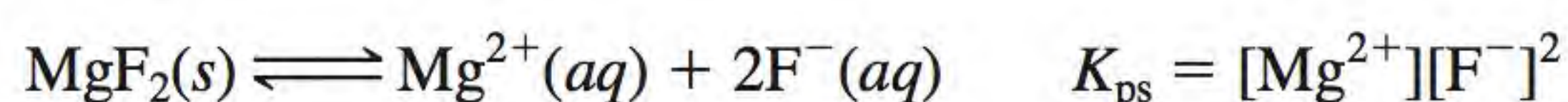
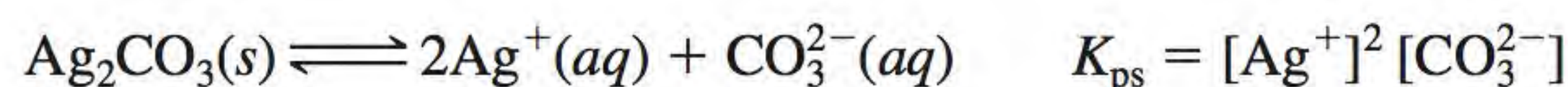
Uma vez que cada unidade de AgCl contém apenas um íon $Ag^+$ e um íon $Cl^-$, a expressão do seu produto de solubilidade tem uma forma muito simples. Os casos seguintes são mais complexos:

- $MgF_2$

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

- $Ag_2CO_3$

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

- $Ca_3(PO_4)_2$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

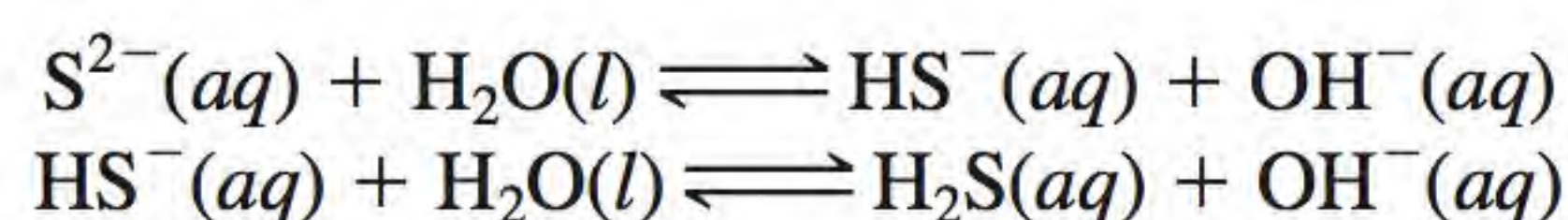
Na Tabela 16.2, são dados os produtos de solubilidade de alguns sais de baixa solubilidade. Sais solúveis, como o NaCl e o $KNO_3$, que têm um $K_{ps}$ muito grande, não figuram na tabela pela mesma razão que não incluímos valores de $K_a$ de ácidos fortes na Tabela 15.3. O valor de $K_{ps}$ indica a solubilidade de um composto iônico – quanto mais baixo for esse valor, menos solúvel em água é o com-

**Tabela 16.2** Produtos de solubilidade de alguns compostos iônicos pouco solúveis a 25°C

| Composto | $K_{ps}$ | Composto | $K_{ps}$ |
|---|---|---|---|
| Brometo de cobre(I) (CuBr) | $4{,}2 \times 10^{-8}$ | Hidróxido de ferro(III) [$Fe(OH)_3$] | $1{,}1 \times 10^{-36}$ |
| Brometo de prata (AgBr) | $7{,}7 \times 10^{-13}$ | Hidróxido de magnésio [$Mg(OH)_2$] | $1{,}2 \times 10^{-11}$ |
| Carbonato de bário ($BaCO_3$) | $8{,}1 \times 10^{-9}$ | Hidróxido de zinco [$Zn(OH)_2$] | $1{,}8 \times 10^{-14}$ |
| Carbonato de cálcio ($CaCO_3$) | $8{,}7 \times 10^{-9}$ | Iodeto de chumbo(II) ($PbI_2$) | $1{,}4 \times 10^{-8}$ |
| Carbonato de chumbo(II) ($PbCO_3$) | $3{,}3 \times 10^{-14}$ | Iodeto de cobre(I) (CuI) | $5{,}1 \times 10^{-12}$ |
| Carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) | $1{,}6 \times 10^{-9}$ | Iodeto de prata (AgI) | $8{,}3 \times 10^{-17}$ |
| Carbonato de magnésio ($MgCO_3$) | $4{,}0 \times 10^{-5}$ | Sulfato de bário ($BaSO_4$) | $1{,}1 \times 10^{-10}$ |
| Carbonato de prata ($Ag_2CO_3$) | $8{,}1 \times 10^{-12}$ | Sulfato de estrôncio ($SrSO_4$) | $3{,}8 \times 10^{-7}$ |
| Cloreto de chumbo(II) ($PbCl_2$) | $2{,}4 \times 10^{-4}$ | Sulfato de prata ($Ag_2SO_4$) | $1{,}4 \times 10^{-5}$ |
| Cloreto de mercúrio(I) ($Hg_2Cl_2$) | $3{,}5 \times 10^{-18}$ | Sulfeto de bismuto ($Bi_2S_3$) | $1{,}6 \times 10^{-72}$ |
| Cloreto de prata (AgCl) | $1{,}6 \times 10^{-10}$ | Sulfeto de cádmio (CdS) | $8{,}0 \times 10^{-28}$ |
| Cromato de chumbo(II) ($PbCrO_4$) | $2{,}0 \times 10^{-14}$ | Sulfeto de chumbo(II) (PbS) | $3{,}4 \times 10^{-28}$ |
| Fluoreto de bário ($BaF_2$) | $1{,}7 \times 10^{-6}$ | Sulfeto de cobalto(II) (CoS) | $4{,}0 \times 10^{-21}$ |
| Fluoreto de cálcio ($CaF_2$) | $4{,}0 \times 10^{-11}$ | Sulfeto de cobre(II) (CuS) | $6{,}0 \times 10^{-37}$ |
| Fluoreto de chumbo(II) ($PbF_2$) | $4{,}1 \times 10^{-8}$ | Sulfeto de estanho(II) (SnS) | $1{,}0 \times 10^{-26}$ |
| Fosfato de cálcio [$Ca_3(PO_4)_2$] | $1{,}2 \times 10^{-26}$ | Sulfeto de ferro(II) (FeS) | $6{,}0 \times 10^{-19}$ |
| Hidróxido de alumínio [$Al(OH)_3$] | $1{,}8 \times 10^{-33}$ | Sulfeto de manganês(II) (MnS) | $3{,}0 \times 10^{-14}$ |
| Hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$] | $8{,}0 \times 10^{-6}$ | Sulfeto de mercúrio(II) (HgS) | $4{,}0 \times 10^{-54}$ |
| Hidróxido de cobre(II) [$Cu(OH)_2$] | $2{,}2 \times 10^{-20}$ | Sulfeto de níquel(II) (NiS) | $1{,}4 \times 10^{-24}$ |
| Hidróxido de cromo(III) [$Cr(OH)_3$] | $3{,}0 \times 10^{-29}$ | Sulfeto de prata ($Ag_2S$) | $6{,}0 \times 10^{-51}$ |
| Hidróxido de ferro(II) [$Fe(OH)_2$] | $1{,}6 \times 10^{-14}$ | Sulfeto de zinco (ZnS) | $3{,}0 \times 10^{-23}$ |

posto. Contudo, ao usar $K_{ps}$ para comparar solubilidades, deve-se escolher compostos que tenham fórmulas semelhantes, como AgCl e ZnS ou $CaF_2$ e $Fe(OH)_2$.

É preciso ter cuidado com o seguinte: no Capítulo 15 (p. 672), pressupomos o comportamento ideal das substâncias dissolvidas nos cálculos que envolviam concentrações de soluções, mas esta hipótese nem sempre é válida. Por exemplo, uma solução de fluoreto de bário ($BaF_2$) pode conter pares de íons neutros e com carga, como $BaF_2$ e $BaF^+$, além de íons $Ba^{2+}$ e $F^-$ livres. Além disso, muitos ânions dos compostos iônicos apresentados na Tabela 16.2 são bases conjugadas de ácidos fracos. Considere o sulfeto de cobre (CuS). O íon $S^{2-}$ pode hidrolisar como segue:

$$S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$$
$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

e pequenos íons metálicos e de cargas elevadas, como $Al^{3+}$ e $Bi^{3+}$, sofrerão hidrólise, como foi visto na Seção 15.10. A formação de pares de íons e a hidrólise de sais diminuem as concentrações de íons que aparecem na expressão de $K_{ps}$, mas não precisamos nos preocupar agora com os desvios do comportamento ideal.

Na dissolução de um sólido iônico em água, observa-se uma das seguintes condições: (1) a solução é insaturada, (2) a solução é saturada, ou (3) a solução é supersaturada. Para concentrações de íons que não correspondem às concentrações de equilíbrio, usamos o quociente de reação (ver Seção 14.4) que, neste caso, é chamado de *produto iônico (Q)*, a fim de prever se um precipitado se formará ou não. Note que $Q$ tem a mesma forma que $K_{ps}$, exceto que as concentrações dos íons *não* são as concentrações de equilíbrio. Por exemplo, se misturarmos uma solução contendo íons $Ag^+$ e íons $Cl^-$, então o produto iônico é dado por

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

Os índices 0 nas concentrações lembram que as concentrações são as iniciais e não necessariamente as de equilíbrio. As relações possíveis entre $Q$ e $K_{ps}$ são:

$$Q < K_{ps}$$
$$[Ag^+]_0[Cl^-]_0 < 1{,}6 \times 10^{-10}$$
Solução insaturada (sem precipitação)

$$Q = K_{ps}$$
$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}6 \times 10^{-10}$$
Solução saturada (sem precipitação)

$$Q > K_{ps}$$
$$[Ag^+]_0[Cl^-]_0 > 1{,}6 \times 10^{-10}$$
Solução supersaturada; AgCl precipitará até que o produto das concentrações iônicas fique igual a $1{,}6 \times 10^{-10}$

Dependendo da forma como a solução for composta, $[Ag^+]$ poderá ou não ser igual a $[Cl^-]$.

### Revisão de conceitos

Os diagramas seguintes representam soluções de AgCl, que também podem conter íons, como o $Na^+$ e o $NO_3^-$ (não representados), que não afetam a solubilidade do AgCl. Se (a) representar uma solução saturada de AgCl, classifique as outras soluções como insaturada, saturada ou supersaturada.

(a) (b) (c) (d)

= $Ag^+$
= $Cl^-$

Solubilidade do composto → Solubilidade molar do composto → Concentrações de cátions e ânions → $K_{ps}$ do composto

(a)

$K_{ps}$ do composto → Concentrações de cátions e ânions → Solubilidade molar do composto → Solubilidade do composto

(b)

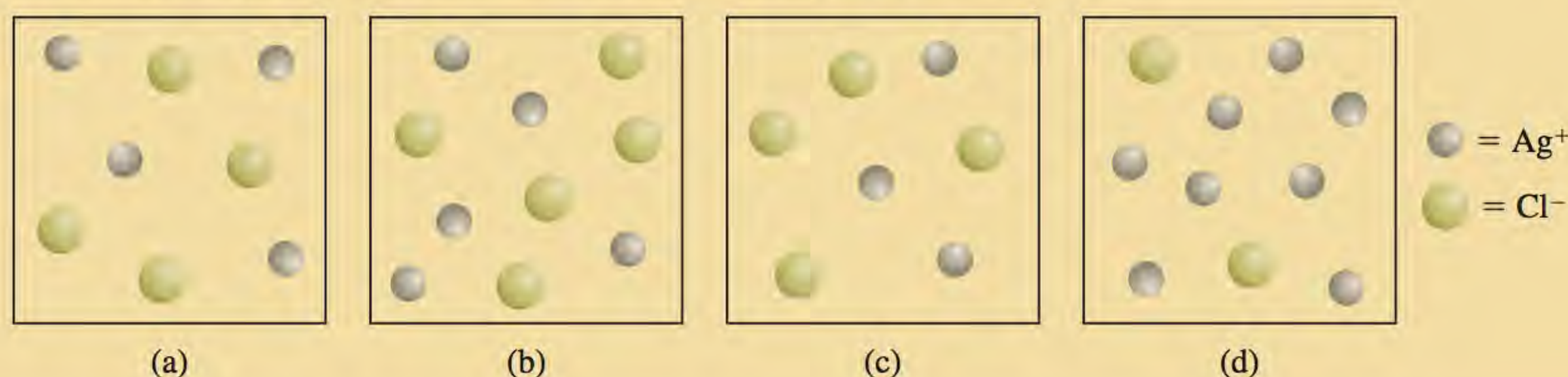
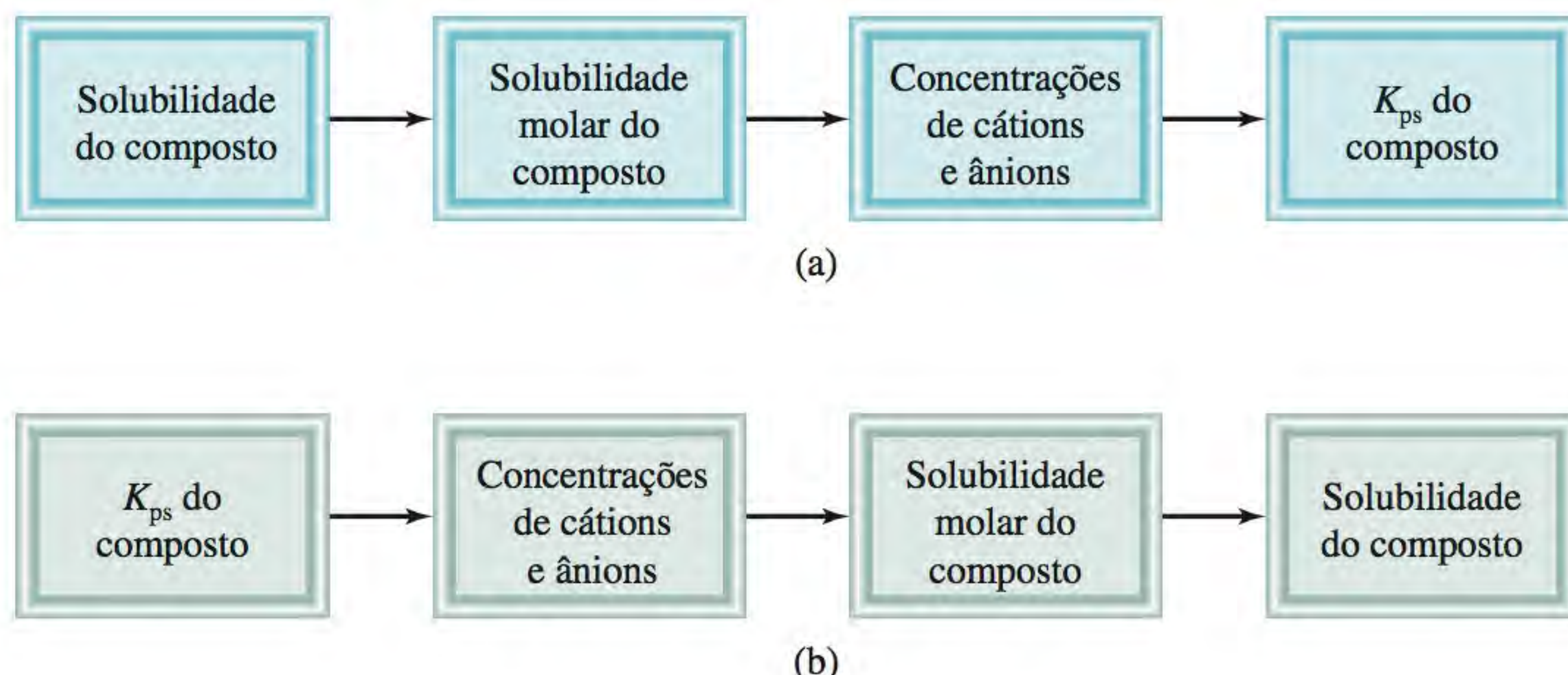



**Figura 16.9** Sequência de etapas (a) para calcular $K_{ps}$ pelos dados de solubilidade e (b) para calcular a solubilidade pelos dados de $K_{ps}$.

## Solubilidade molar e solubilidade

Há dois outros modos de exprimir a solubilidade de uma substância: pela ***solubilidade molar***, que *é o número de mols de soluto em 1 L de solução saturada (mol/L)*, e pela ***solubilidade***, que é *o número de gramas de soluto em 1 L de solução saturada (g/L)*. Note que ambas as expressões se referem à concentração de soluções saturadas a uma dada temperatura (normalmente 25°C).

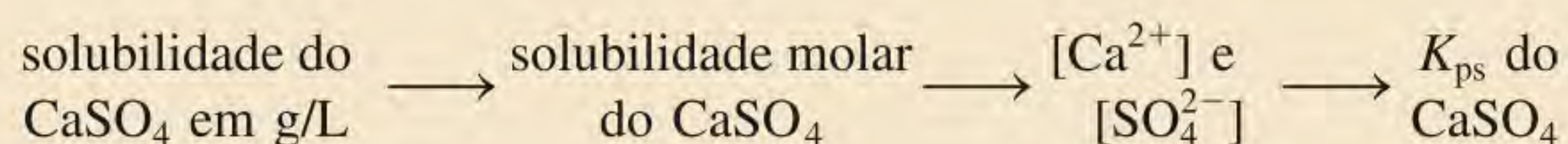
Tanto a solubilidade molar como a solubilidade são convenientes para uso no laboratório. Podemos empregá-las para calcular o $K_{ps}$ pela sequência de cálculos apresentada na Figura 16.9(a). O Exemplo 16.8 ilustra o procedimento.

O sulfato de cálcio é usado como agente de secagem e na preparação de tintas, cerâmicas e papel. Também é utilizado no tratamento de fraturas ósseas quando da aplicação de gesso, na forma hidratada de sulfato de cálcio.

## Exemplo 16.8

A solubilidade do sulfato de cálcio ($CaSO_4$) é 0,67 g/L. Calcule o valor de $K_{ps}$ do sulfato de cálcio.

***Estratégia*** É dada a solubilidade do sulfato de cálcio e pede-se para calcular o seu $K_{ps}$. De acordo com a Figura 16.9 (a), a sequência de etapas de conversão é:

$$\begin{matrix}\text{solubilidade do} \\ CaSO_4 \text{ em g/L}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\text{solubilidade molar} \\ \text{do } CaSO_4\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}[Ca^{2+}] \text{ e} \\ [SO_4^{2-}]\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}K_{ps} \text{ do} \\ CaSO_4\end{matrix}$$

***Resolução*** Considere a dissociação do $CaSO_4$ em água. Seja $s$ a solubilidade molar (em mol/L) de $CaSO_4$.

| | $CaSO_4(s)$ ⇌ | $Ca^{2+}(aq)$ + | $SO_4^{2-}(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início ($M$): | | 0 | 0 |
| Variação ($M$): | $-s$ | $+s$ | $+s$ |
| Equilíbrio ($M$): | | $s$ | $s$ |

O produto de solubilidade para o $CaSO_4$ é

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$$

Primeiro calculamos o número de mols de $CaSO_4$ dissolvido em 1 L de solução

$$\frac{0{,}67 \text{ g } \cancel{CaSO_4}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136{,}2 \text{ g } \cancel{CaSO_4}} = 4{,}9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

A partir do equilíbrio de solubilidade, vemos que a cada mol de $CaSO_4$ que se dissolve, são produzidos 1 mol de $Ca^{2+}$ e 1 mol de $SO_4^{2-}$. Assim, no equilíbrio

$$[Ca^{2+}] = 4{,}9 \times 10^{-3}\, M \quad \text{e} \quad [SO_4^{2-}] = 4{,}9 \times 10^{-3}\, M$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Agora podemos calcular $K_{ps}$:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= (4{,}9 \times 10^{-3})(4{,}9 \times 10^{-3}) \\ &= 2{,}4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Problema semelhante: 16.56.

***Exercício*** A solubilidade do cromato de chumbo ($PbCrO_4$) é $4{,}5 \times 10^{-5}$ g/L. Calcule o produto de solubilidade deste composto.

O brometo de prata é usado em emulsões fotográficas.

Algumas vezes é dado o valor de $K_{ps}$ de um composto e pede-se para calcular a sua solubilidade molar. Por exemplo, o $K_{ps}$ do brometo de prata (AgBr) é $7{,}7 \times 10^{-13}$. Determinamos a sua solubilidade molar pelo mesmo processo utilizado para calcular as constantes de ionização ácida. Primeiro, identificamos as espécies presentes no equilíbrio e aqui temos os íons $Ag^+$ e $Br^-$. Considere $s$ a solubilidade molar (em mol/L) de AgBr. Como uma unidade de AgBr fornece um íon $Ag^+$ e um íon $Br^-$, tanto $[Ag^+]$ como $[Br^-]$ são iguais a $s$ no equilíbrio. Resumimos as variações das concentrações como segue:

| | $AgBr(s) \rightleftharpoons$ | $Ag^+(aq)$ + | $Br^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início ($M$): | | 0,00 | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-s$ | $+s$ | $+s$ |
| Equilíbrio ($M$): | | $s$ | $s$ |

Da Tabela 16.2, obtemos

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Ag^+][Br^-] \\ 7{,}7 \times 10^{-13} &= (s)(s) \\ s &= \sqrt{7{,}7 \times 10^{-13}} = 8{,}8 \times 10^{-7}\,M \end{aligned}$$

Portanto, no equilíbrio

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= 8{,}8 \times 10^{-7}\,M \\ [Br^-] &= 8{,}8 \times 10^{-7}\,M \end{aligned}$$

Assim, a solubilidade molar de AgBr também é $8{,}8 \times 10^{-7}\,M$.

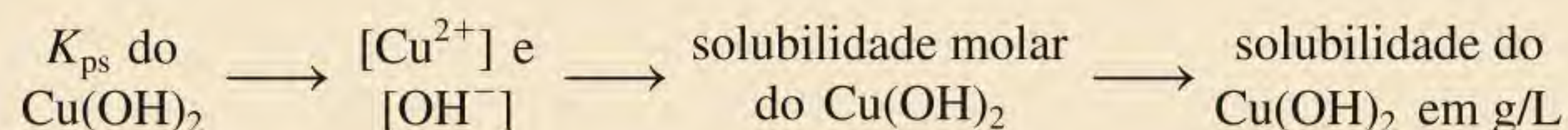
O Exemplo 16.9 ilustra esta abordagem.

## Exemplo 16.9

Usando os dados da Tabela 16.2, calcule a solubilidade de hidróxido de cobre(II), $Cu(OH)_2$, em g/L.

***Estratégia*** É dado o valor de $K_{ps}$ de $Cu(OH)_2$ e pede-se para calcular a sua solubilidade em g/L. De acordo com a Figura 16.9(b), a sequência das etapas de conversão é a seguinte:

$K_{ps}$ do $Cu(OH)_2$ ⟶ $[Cu^{2+}]$ e $[OH^-]$ ⟶ solubilidade molar do $Cu(OH)_2$ ⟶ solubilidade do $Cu(OH)_2$ em g/L

O hidróxido de cobre(II) é usado como pesticida e para tratar sementes.

***Resolução*** Considere a dissociação do $Cu(OH)_2$ em água:

| | $Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons$ | $Cu^{2+}(aq)$ + | $2OH^-(aq)$ |
|---|---|---|---|
| Início ($M$): | | 0 | 0 |
| Variação ($M$): | $-s$ | $+s$ | $+2s$ |
| Equilíbrio ($M$): | | $s$ | $2s$ |

Note que a concentração molar de $OH^-$ é o dobro da do $Cu^{2+}$. O produto de solubilidade de $Cu(OH)_2$ é

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2$$
$$= (s)(2s)^2 = 4s^3$$

Usando o valor de $K_{ps}$ da Tabela 16.2, obtemos a solubilidade molar de $Cu(OH)_2$:

$$2{,}2 \times 10^{-20} = 4s^3$$
$$s^3 = \frac{2{,}2 \times 10^{-20}}{4} = 5{,}5 \times 10^{-21}$$

Assim $s = 1{,}8 \times 10^{-7}\ M$

Finalmente, a partir da massa molar de $Cu(OH)_2$ e da sua solubilidade molar, calculamos a solubilidade em g/L:

$$\text{solubilidade de } Cu(OH)_2 = \frac{1{,}8 \times 10^{-7} \text{ mol } \cancel{Cu(OH)_2}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{97{,}57 \text{ g } Cu(OH)_2}{1 \text{ mol } \cancel{Cu(OH)_2}}$$
$$= 1{,}8 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

Problema semelhante: 16.58.

***Exercício*** Calcule a solubilidade do cloreto de prata (AgCl) em g/L.

Como mostram os Exemplos 16.8 e 16.9, há uma relação entre a solubilidade e o produto de solubilidade. Se conhecermos um deles, podemos calcular o outro, mas cada quantidade fornece uma informação diferente. A Tabela 16.3 apresenta a relação entre a solubilidade molar e o produto de solubilidade de alguns compostos iônicos.

Ao fazer cálculos sobre solubilidade e/ou produto de solubilidade, lembre-se desses pontos importantes:

1. A solubilidade é a quantidade de uma substância que se dissolve em uma certa quantidade de água para produzir uma solução saturada. Em cálculos de equilíbrios de solubilidade, geralmente ela é expressa em *gramas* de soluto por litro de solução. A solubilidade molar é o número de *mols* de soluto por litro de solução.
2. O produto de solubilidade é uma constante de equilíbrio.
3. A solubilidade molar, a solubilidade e o produto de solubilidade referem-se todos a *soluções saturadas*.

**Tabela 16.3** Relação entre $K_{ps}$ e solubilidade molar ($s$)

| Composto | Expressão do $K_{ps}$ | Cátion | Ânion | Relação entre $K_{ps}$ e $s$ |
|---|---|---|---|---|
| $AgCl$ | $[Ag^+][Cl^-]$ | $s$ | $s$ | $K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$ |
| $BaSO_4$ | $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ | $s$ | $s$ | $K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$ |
| $Ag_2CO_3$ | $[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$ | $2s$ | $s$ | $K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$ |
| $PbF_2$ | $[Pb^{2+}][F^-]^2$ | $s$ | $2s$ | $K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$ |
| $Al(OH)_3$ | $[Al^{3+}][OH^-]^3$ | $s$ | $3s$ | $K_{ps} = 27s^4;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$ |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | $[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$ | $3s$ | $2s$ | $K_{ps} = 108s^5;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$ |

Pedra de um rim.

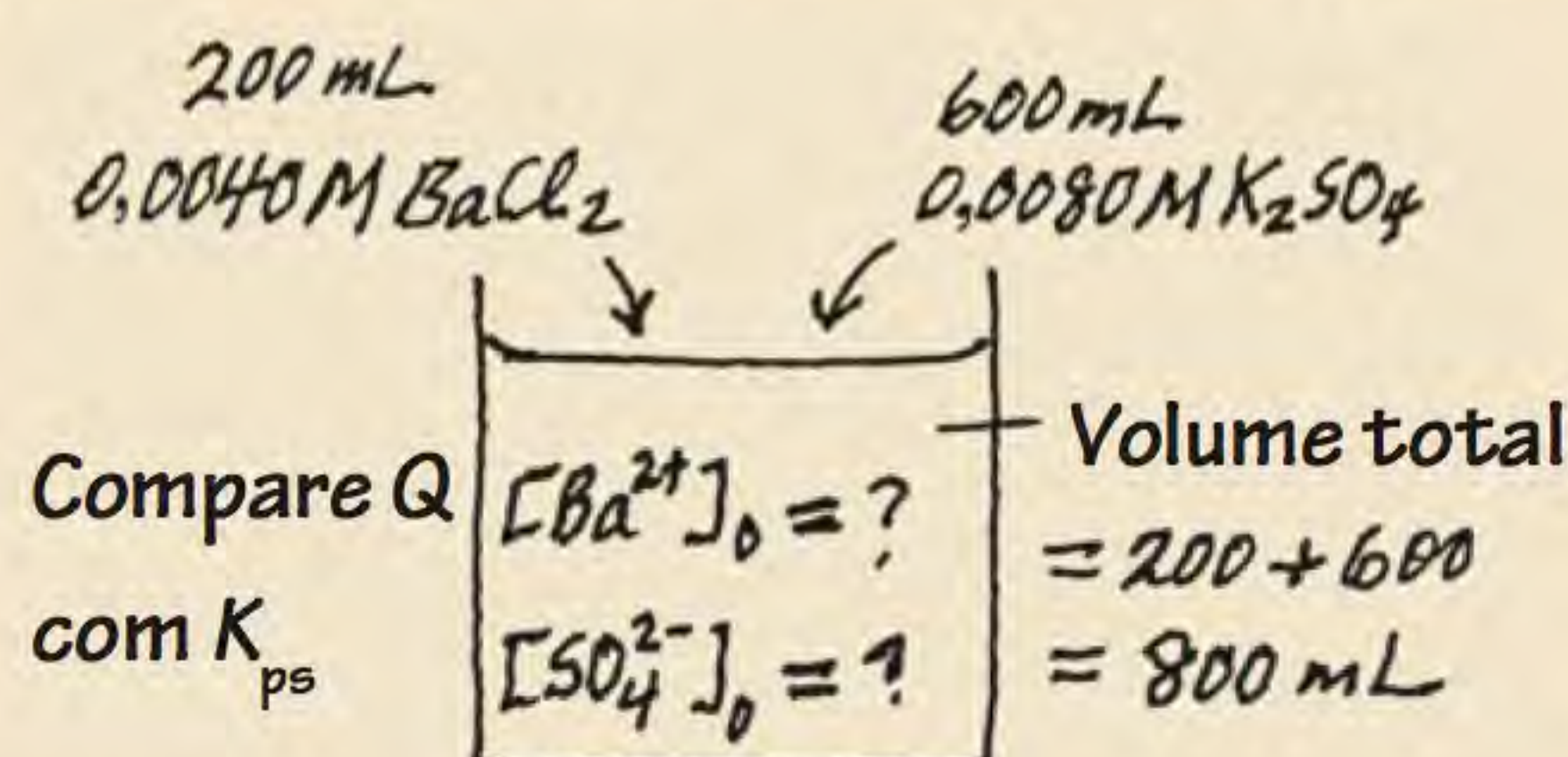
## Previsão de reações de precipitação

Sabendo as regras da solubilidade (ver Seção 4.2) e dos produtos de solubilidade apresentados na Tabela 16.2, conseguimos prever se um precipitado se formará quando misturamos duas soluções ou adicionamos um composto solúvel a uma solução. Esta capacidade tem interesse prático em muitas situações. Em preparações industriais e laboratoriais, podemos ajustar as concentrações dos íons até que o produto iônico exceda $K_{ps}$ a fim de obter um dado composto (na forma de um precipitado). A capacidade de prever reações de precipitação também é útil em medicina. Por exemplo, as pedras dos rins, que em geral são extremamente dolorosas, consistem principalmente em oxalato de cálcio, $CaC_2O_4$ ($K_{ps} = 2{,}3 \times 10^{-9}$). A concentração fisiológica normal de íons cálcio no plasma sanguíneo é cerca de 5 m$M$ (1 m$M$ = $1 \times 10^{-3}$ $M$). Os íons oxalato ($C_2O_4^{2-}$) resultantes do ácido oxálico presente em muitos vegetais, como ruibarbo e espinafre, reagem com os íons cálcio para formar oxalato de cálcio insolúvel, que pode gradualmente se acumular nos rins. Um ajuste apropriado da dieta do paciente ajuda a reduzir a formação do precipitado. O Exemplo 16.10 ilustra as etapas envolvidas na previsão de reações de precipitação.

## Exemplo 16.10

Foram misturados exatamente 200 mL de $BaCl_2$ 0,0040 $M$ a 600 mL de $K_2SO_4$ 0,0080 $M$. Haverá a formação de um precipitado?

***Estratégia*** Em que condição se formará um composto iônico precipitado da solução? Os íons em solução são $Ba^{2+}$, $Cl^-$, $K^+$ e $SO_4^{2-}$. De acordo com as regras da solubilidade apresentadas na Tabela 4.2 (p. 122), o único precipitado que pode se formar é $BaSO_4$. A partir das informações dadas, podemos calcular $[Ba^{2+}]$ e $[SO_4^{2-}]$ porque sabemos o número de mols de íons nas soluções originais e o volume da solução resultante. Em seguida calculamos o produto iônico $Q$ ($Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0$) e comparamos o valor de $Q$ com $K_{ps}$ de $BaSO_4$ para ver se um precipitado será formado, isto é, se a solução é supersaturada. É útil fazer um esboço da situação.

200 mL
0,0040 M $BaCl_2$
600 mL
0,0080 M $K_2SO_4$
Compare Q
com $K_{ps}$
$[Ba^{2+}]_0 = ?$
$[SO_4^{2-}]_0 = ?$
Volume total
= 200 + 600
= 800 mL

***Resolução*** O número de mols de $Ba^{2+}$ nos 200 mL originais de solução é

$$200 \text{ mL} \times \frac{0{,}0040 \text{ mol } Ba^{2+}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 8{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol } Ba^{2+}$$

Supomos que os volumes se adicionam.

O volume total depois de juntar as duas soluções é 800 mL. A concentração de $Ba^{2+}$ no volume de 800 mL é

$$[Ba^{2+}] = \frac{8{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L sol}}$$
$$= 1{,}0 \times 10^{-3}\ M$$

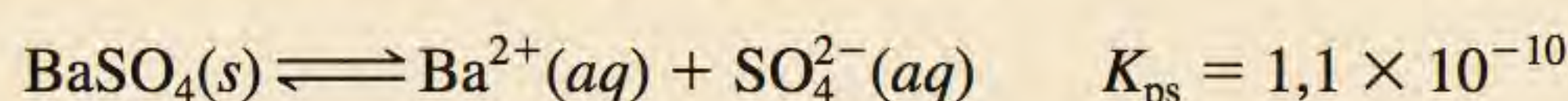
O número de mols de $SO_4^{2-}$ nos 600 mL de solução original é

$$600 \text{ mL} \times \frac{0{,}0080 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 4{,}8 \times 10^{-3} \text{ mol } SO_4^{2-}$$

A concentração de $SO_4^{2-}$ nos 800 mL da solução combinada é

$$[SO_4^{2-}] = \frac{4{,}8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L sol}}$$
$$= 6{,}0 \times 10^{-3}\, M$$

Agora devemos comparar $Q$ e $K_{ps}$. Da Tabela 16.2,

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

Para $Q$, temos

$$Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0 = (1{,}0 \times 10^{-3})(6{,}0 \times 10^{-3})$$
$$= 6{,}0 \times 10^{-6}$$

Portanto,

$$Q > K_{ps}$$

A solução é supersaturada porque o valor de $Q$ indica que as concentrações dos íons são muito altas. Assim, uma parte de $BaSO_4$ precipitará até que

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

Problema semelhante: 16.61.

***Exercício*** Ocorrerá precipitação ao se adicionar 2,00 mL de NaOH 0,200 $M$ a 1,00 L de $CaCl_2$ 0,100 $M$?

## 16.7 Separação de íons por precipitação fracionada

Em análise química, às vezes é desejável remover um tipo de íon da solução por precipitação, ficando os outros íons em solução. Por exemplo, a adição de íons sulfato a uma solução que contenha íons potássio e bário faz $BaSO_4$ precipitar, removendo assim a maior parte dos íons $Ba^{2+}$ da solução. O outro "produto", $K_2SO_4$, é solúvel e continuará em solução. O precipitado de $BaSO_4$ pode ser separado da solução por filtração.

Mesmo quando *ambos* os produtos são insolúveis, conseguimos algum nível de separação pela escolha apropriada de um reagente que provoque a precipitação. Considere uma solução que contenha os íons $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$. Uma maneira de separar estes íons é convertê-los em haletos de prata insolúveis. Como os valores de $K_{ps}$ ao lado mostram, a solubilidade dos haletos diminui do AgCl para o AgI. Assim, quando um composto solúvel, como o nitrato de prata, é lentamente adicionado a esta solução, AgI começa a precipitar, seguido por AgBr e depois AgCl.

| Composto | $K_{ps}$ |
|---|---|
| AgCl | $1{,}6 \times 10^{-10}$ |
| AgBr | $7{,}7 \times 10^{-13}$ |
| AgI | $8{,}3 \times 10^{-17}$ |

O Exemplo 16.11 descreve a separação de apenas dois íons ($Cl^-$ e $Br^-$), mas o procedimento pode ser aplicado a uma solução que contenha mais de dois tipos de íons se houver a formação de precipitados de diferentes solubilidades.

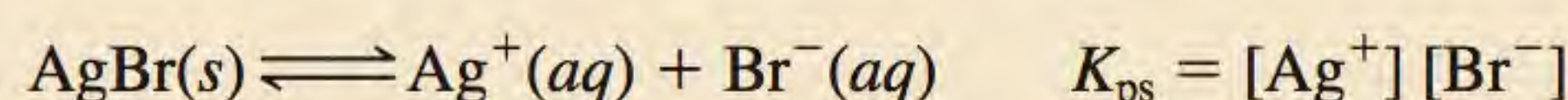
Suspensão de precipitado de AgCl (esquerda) e precipitado de AgBr (direita).

## Exemplo 16.11

Uma solução contém íons $Cl^-$ 0,020 *M* e $Br^-$ 0,020 *M*. Para separar os íons $Cl^-$ dos íons $Br^-$, adiciona-se lentamente $AgNO_3$ sólido à solução sem alterar o volume. Calcule a concentração de íons $Ag^+$ (em mol/L) necessária para precipitar a maior quantidade possível de AgBr sem precipitar AgCl.

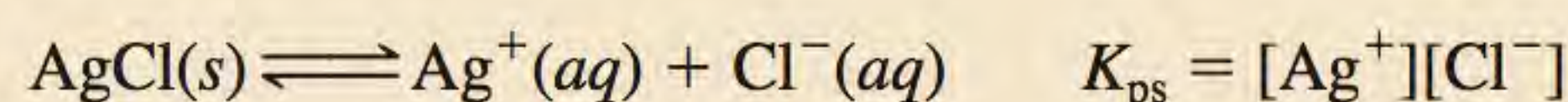
***Estratégia*** Em solução, $AgNO_3$ se dissocia em íons $Ag^+$ e $NO_3^-$ Os íons $Ag^+$ vão reagir com os íons $Cl^-$ e $Br^-$ para formar precipitados de AgCl e AgBr. Uma vez que AgBr é menos solúvel (tem $K_{ps}$ menor que o do AgCl), precipitará primeiro. Portanto, trata-se de um problema de precipitação fracionada. Conhecendo as concentrações dos íons $Cl^-$ e $Br^-$, calculamos $[Ag^+]$ a partir dos valores de $K_{ps}$. Não se esqueça de que $K_{ps}$ se refere a uma solução saturada. Para iniciar a precipitação, $[Ag^+]$ deve exceder a concentração na solução saturada em cada caso.

***Resolução*** O equilíbrio de solubilidade para o AgBr é

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Br^-]$$

Como $[Br^-] = 0{,}020\ M$, a concentração de $Ag^+$ que deve ser excedida para iniciar a precipitação de AgBr é

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Br^-]} = \frac{7{,}7 \times 10^{-13}}{0{,}020} = 3{,}9 \times 10^{-11}\ M$$

Assim, é preciso que $[Ag^+] > 3{,}9 \times 10^{-11}\ M$ para começar a precipitação de AgBr. O equilíbrio de solubilidade para o AgCl é

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

logo

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{0{,}020} = 8{,}0 \times 10^{-9}\ M$$

Dessa forma, é preciso que $[Ag^+] > 8{,}0 \times 10^{-9}\ M$ para começar a precipitação de AgCl.

Para precipitar AgBr sem precipitar os íons $Cl^-$, então $[Ag^+]$ deve ser maior do que $3{,}9 \times 10^{-11}\ M$ e inferior a $8{,}0 \times 10^{-9}\ M$.

Problemas semelhantes: 16.63, 16.64.

***Exercício*** Os produtos de solubilidade de AgCl e de $Ag_3PO_4$ são $1{,}6 \times 10^{-10}$ e $1{,}8 \times 10^{-18}$, respectivamente. Se for adicionado $Ag^+$ (sem alterar o volume) a 1,00 L de uma solução contendo 0,10 mol de $Cl^-$ e 0,10 mol de $PO_4^{3-}$, calcule a concentração de íons $Ag^+$ (em mol/L) necessária para iniciar (a) a precipitação de AgCl e (b) a precipitação de $Ag_3PO_4$.

O Exemplo 16.11 levanta a questão: qual é a concentração de íons $Br^-$ que permanece em solução imediatamente antes de AgCl começar a precipitar? Para responder a esta questão, consideramos $[Ag^+] = 8{,}0 \times 10^{-9}\ M$. Então

$$[Br^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{7{,}7 \times 10^{-13}}{8{,}0 \times 10^{-9}} = 9{,}6 \times 10^{-5}\ M$$

A porcentagem de $Br^-$ que permanece em solução ($Br^-$ *não precipitado*) na concentração crítica de $Ag^+$ é

$$\% \ Br^- = \frac{[Br^-]_{\text{não precipit.}}}{[Br^-]_{\text{original}}} \times 100\%$$
$$= \frac{9,6 \times 10^{-5}\ M}{0,020\ M} \times 100\%$$
$$= 0,48\% \text{ não precipitado}$$

Assim, (100 − 0,48)%, ou 99,52%, de $Br^-$ terá precipitado como AgBr imediatamente antes do AgCl começar a precipitar. Deste modo, os íons $Br^-$ podem ser quantitativamente separados dos íons $Cl^-$.

### Revisão de conceitos

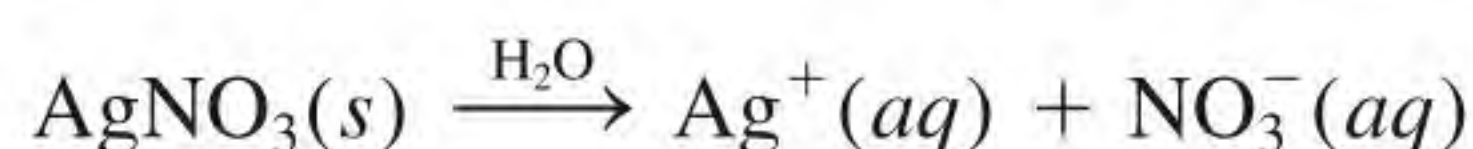
Adiciona-se lentamente $AgNO_3$ a uma solução que contém 0,1 *M* de íons $Br^-$, $CO_3^{2-}$ e $SO_4^{2-}$ Qual composto precipitará primeiro e qual precipitará por último? (Use o $K_{ps}$ de cada composto para calcular o $[Ag^+]$ necessário para produzir uma solução saturada.)

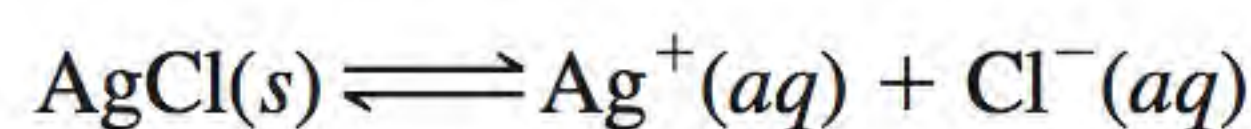
## 16.8 Efeito do íon comum e solubilidade

Na Seção 16.2 vimos o efeito de um íon comum sobre as ionizações dos ácidos e das bases. Agora vamos verificar a relação entre o efeito do íon comum e a solubilidade.

Como já observamos, o produto de solubilidade é uma constante de equilíbrio; a precipitação de um composto iônico, inicialmente em solução, dá-se sempre que o produto iônico excede o $K_{ps}$ dessa substância. Em uma solução saturada de AgCl, por exemplo, o produto iônico $[Ag^+]\,[Cl^-]$ é, certamente, igual a $K_{ps}$. Além disso, a estequiometria indica que $[Ag^+] = [Cl^-]$. Mas esta igualdade não se verifica em todas as situações.

Suponha que temos uma solução com duas substâncias dissolvidas que têm um íon comum, por exemplo, AgCl e $AgNO_3$. Além da dissociação de AgCl, o seguinte processo contribui para a concentração total de íons $Ag^+$ em solução:

$$AgNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

O equilíbrio de solubilidade de AgCl é

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Assim, se $AgNO_3$ for adicionado a uma solução saturada de AgCl, o consequente aumento de $[Ag^+]$ tornará o produto iônico superior ao produto de solubilidade:

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{ps}$$

Para restabelecer o equilíbrio, conforme previsto pelo princípio de Le Châtelier, um pouco de AgCl precipitará até que o produto iônico fique outra vez igual a $K_{ps}$. Assim, o efeito de adicionar um íon comum é uma *diminuição* da solubilidade do sal (AgCl) em solução. Note que, neste caso, $[Ag^+]$ já fica diferente de $[Cl^-]$ em equilíbrio; agora $[Ag^+] > [Cl^-]$.

O Exemplo 16.12 mostra o efeito do íon comum na solubilidade.

A uma dada temperatura, apenas a solubilidade de um composto é alterada (diminuída) pelo efeito do íon comum. O seu produto de solubilidade, que é uma constante de equilíbrio, permanece constante, independentemente da presença de outras substâncias em solução.

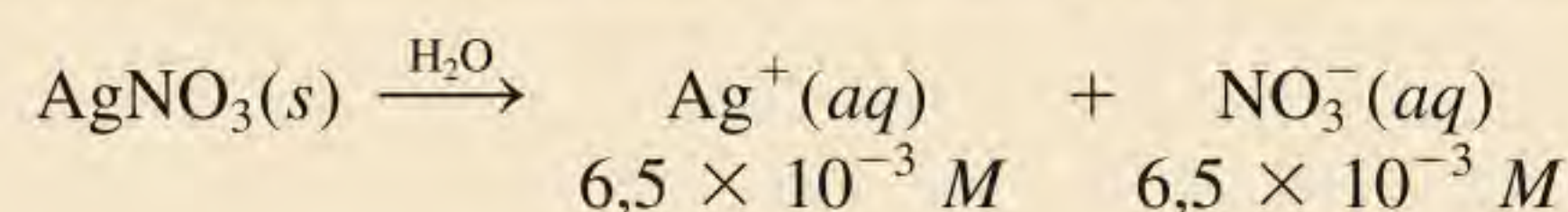
## Exemplo 16.12

Calcule a solubilidade (em g/L) do cloreto de prata em uma solução de nitrato de prata $6{,}5 \times 10^{-3}\ M$.

***Estratégia*** Trata-se de um problema do íon comum. O íon comum é $Ag^+$, fornecido pelo AgCl e pelo $AgNO_3$. Recorde que a presença do íon comum afetará apenas a solubilidade de AgCl (em g/L), mas não o valor de $K_{ps}$, que é uma constante de equilíbrio.

***Resolução*** *Etapa 1:* As espécies de interesse em solução são os íons $Ag^+$ (resultantes do AgCl e do $AgNO_3$) e os íons $Cl^-$. Os íons $NO_3^-$ são íons espectadores.

*Etapa 2:* Como $AgNO_3$ é um eletrólito forte solúvel, se dissociará completamente:

$$\underset{}{AgNO_3(s)} \xrightarrow{H_2O} \underset{6{,}5 \times 10^{-3}\ M}{Ag^+(aq)} + \underset{6{,}5 \times 10^{-3}\ M}{NO_3^-(aq)}$$

Considere $s$ a solubilidade molar de AgCl na solução de $AgNO_3$. Resumimos as variações das concentrações como segue:

| | $AgCl(s)$ | $\rightleftharpoons$ | $Ag^+(aq)$ | + | $Cl^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | | | $6{,}5 \times 10^{-3}$ | | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-s$ | | $+s$ | | $+s$ |
| Equilíbrio ($M$): | | | $(6{,}5 \times 10^{-3} + s)$ | | $s$ |

*Etapa 3:*

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$1{,}6 \times 10^{-10} = (6{,}5 \times 10^{-3} + s)(s)$$

Como AgCl é bastante insolúvel e a presença de íons $Ag^+$ do $AgNO_3$ faz diminuir ainda mais a solubilidade do AgCl, $s$ deve ser muito pequeno em comparação com $6{,}5 \times 10^{-3}$. Portanto, aplicando a aproximação $6{,}5 \times 10^{-3} + s \approx 6{,}5 \times 10^{-3}$, obtemos

$$1{,}6 \times 10^{-10} = (6{,}5 \times 10^{-3})s$$
$$s = 2{,}5 \times 10^{-8}\ M$$

*Etapa 4:* No equilíbrio

$$[Ag^+] = (6{,}5 \times 10^{-3} + 2{,}5 \times 10^{-8})\ M \approx 6{,}5 \times 10^{-3}\ M$$
$$[Cl^-] = 2{,}5 \times 10^{-8}\ M$$

logo, a nossa aproximação na Etapa 3 era justificada. Como todos os íons $Cl^-$ devem resultar do AgCl, a quantidade de AgCl dissolvido na solução de $AgNO_3$ também é $2{,}5 \times 10^{-8}\ M$. Em seguida, conhecendo a massa molar do AgCl (143,4 g), calculamos a sua solubilidade como segue:

$$\text{solubilidade do AgCl na solução de } AgNO_3 = \frac{2{,}5 \times 10^{-8}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L sol}} \times \frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}}$$
$$= 3{,}6 \times 10^{-6}\ \text{g/L}$$

***Verificação*** A solubilidade do AgCl em água pura é $1{,}9 \times 10^{-3}$ g/L (ver Exercício no Exemplo 16.9). Portanto, é razoável a solubilidade ser mais baixa ($3{,}6 \times 10^{-6}$ g/L) na presença de $AgNO_3$. Você também deverá saber prever a diminuição da solubilidade usando o princípio de Le Châtelier. A adição de íons $Ag^+$ desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo assim a solubilidade do AgCl.

Problema semelhante: 16.68.

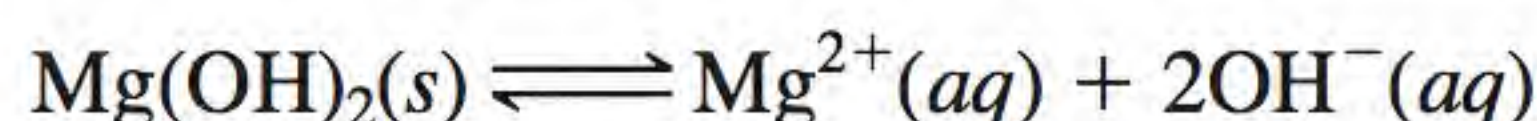
***Exercício*** Calcule a solubilidade do AgBr, em g/L, em (a) água pura e (b) NaBr 0,0010 $M$.

**Revisão de conceitos**

Para cada um dos seguintes pares de soluções, determine aquele no qual o $PbI_2(s)$ será mais solúvel: (a) $NaClO_3(aq)$ ou $NaI(aq)$, (b) $Pb(NO_3)_2(aq)$ ou $Ba(NO_3)_2(aq)$.

## 16.9 pH e solubilidade

A solubilidade de muitas substâncias também depende do pH da solução. Considere o equilíbrio de solubilidade do hidróxido de magnésio:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

A adição de íons $OH^-$ (aumentando o pH) desloca o equilíbrio da direita para a esquerda, diminuindo a solubilidade do $Mg(OH)_2$. (Este é outro exemplo do efeito do íon comum.) Por outro lado, a adição de íons $H^+$ (diminuindo o pH) desloca o equilíbrio da esquerda para a direita e a solubilidade do $Mg(OH)_2$ aumenta. Portanto, bases insolúveis tendem a se dissolver em soluções ácidas. De forma análoga, ácidos insolúveis se dissolvem em soluções básicas.

Para estudar melhor o efeito quantitativo do pH na solubilidade do $Mg(OH)_2$, primeiro calculamos o pH de uma solução saturada de $Mg(OH)_2$. Escrevemos

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}2 \times 10^{-11}$$

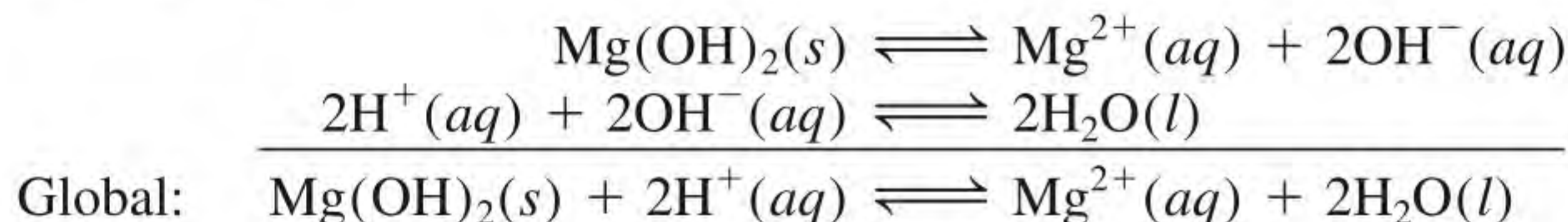
Considere $s$ a solubilidade molar de $Mg(OH)_2$. Procedendo como no Exemplo 16.9,

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (s)(2s)^2 = 4s^3 \\ 4s^3 &= 1{,}2 \times 10^{-11} \\ s^3 &= 3{,}0 \times 10^{-12} \\ s &= 1{,}4 \times 10^{-4}\,M \end{aligned}$$

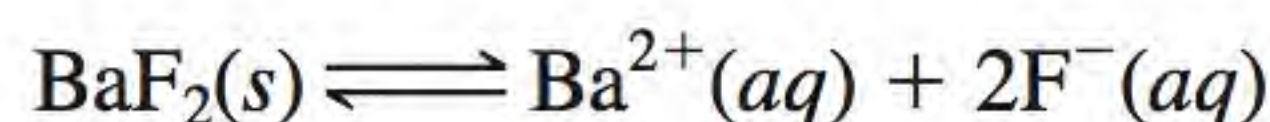
Portanto, no equilíbrio,

$$\begin{aligned} [OH^-] &= 2 \times 1{,}4 \times 10^{-4}\,M = 2{,}8 \times 10^{-4}\,M \\ pOH &= -\log(2{,}8 \times 10^{-4}) = 3{,}55 \\ pH &= 14{,}00 - 3{,}55 = 10{,}45 \end{aligned}$$

Em um meio com pH inferior a 10,45, a solubilidade do $Mg(OH)_2$ aumentaria. Isso ocorre porque um valor de pH baixo indica que $[H^+]$ é mais elevado e, portanto, $[OH^-]$ é mais baixo, como esperaríamos a partir de $K_w = [H^+]\,[OH^-]$. Consequentemente, $[Mg^{2+}]$ aumenta para manter a condição de equilíbrio, e mais $Mg(OH)_2$ é dissolvido. A dissolução e o efeito dos íons $H^+$ extra são resumidos como segue:

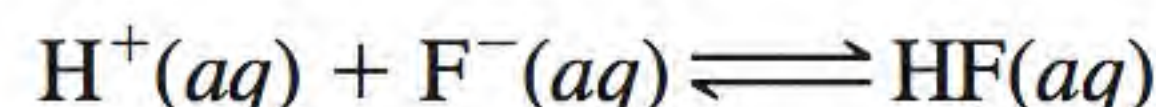
$$\begin{aligned} & Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \\ & 2H^+(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l) \\ \text{Global:}\quad & Mg(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \end{aligned}$$

Se o pH do meio fosse mais elevado que 10,45, $[OH^-]$ seria maior e a solubilidade do $Mg(OH)_2$ diminuiria devido ao efeito do íon comum ($OH^-$).

O pH também influencia a solubilidade de sais que contêm um ânion básico. Por exemplo, o equilíbrio de solubilidade do $BaF_2$ é

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

e

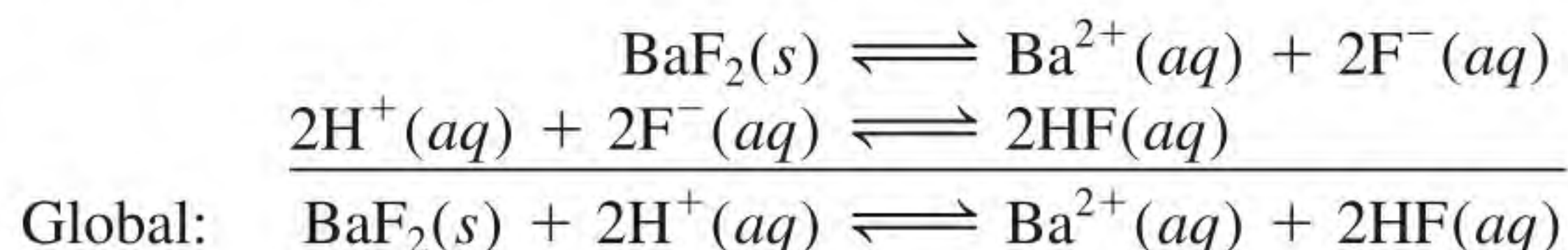
$$K_{ps} = [Ba^{2+}][F^-]^2$$

O leite de magnésia, que contém $Mg(OH)_2$, é usado para tratar indigestões ácidas.

Em um meio ácido, o valor elevado de $[H^+]$ deslocará o seguinte equilíbrio da esquerda para a direita:

Como o HF é um ácido fraco, a sua base conjugada, $F^-$ tem afinidade para $H^+$.

$$H^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons HF(aq)$$

Quando $[F^-]$ diminui, $[Ba^{2+}]$ deve aumentar para manter a condição de equilíbrio. Portanto, mais $BaF_2$ se dissolverá. A dissolução e o efeito do pH na solubilidade do $BaF_2$ são resumidos como segue:

$$\begin{array}{rrcl} & BaF_2(s) & \rightleftharpoons & Ba^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \\ & 2H^+(aq) + 2F^-(aq) & \rightleftharpoons & 2HF(aq) \\ \hline \text{Global:} & BaF_2(s) + 2H^+(aq) & \rightleftharpoons & Ba^{2+}(aq) + 2HF(aq) \end{array}$$

As solubilidades de sais contendo ânions que não se hidrolisam não são afetadas pelo pH. Os ânions $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$ são exemplos disso.

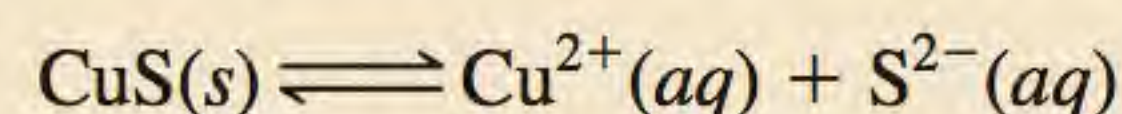
Os Exemplos 16.13 e 16.14 tratam do efeito do pH na solubilidade.

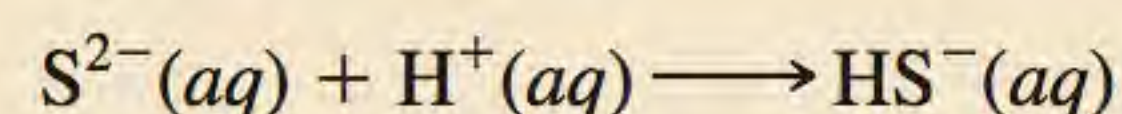
## Exemplo 16.13

Quais dos seguintes compostos serão mais solúveis em solução ácida do que em água: (a) CuS, (b) AgCl, (c) $PbSO_4$?

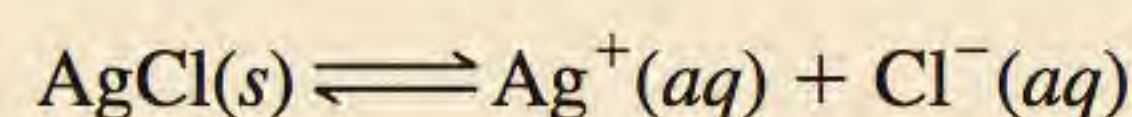
***Estratégia*** Em cada caso, escreva a reação de dissociação do sal no seu cátion e no seu ânion. O cátion não vai interagir com o íon $H^+$ porque ambos têm cargas positivas. O ânion atuará como receptor do próton apenas se for a base conjugada de um ácido fraco. Como a remoção do ânion afetará a solubilidade do sal?

***Resolução*** (a) O equilíbrio de solubilidade do CuS é

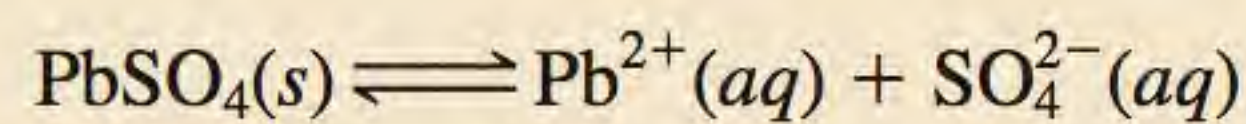
$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

O íon sulfeto é a base conjugada de um ácido fraco $HS^-$. Portanto, o íon $S^{2-}$ reage com o íon $H^+$ como segue:

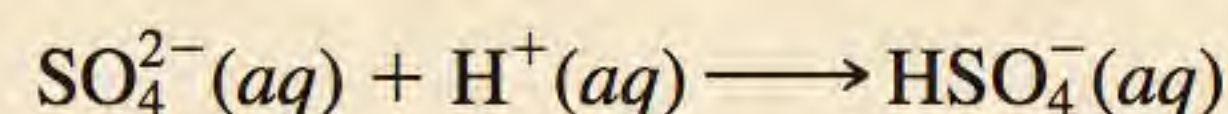
$$S^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HS^-(aq)$$

Esta reação remove os íons $S^{2-}$ da solução. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o equilíbrio se deslocará para a direita a fim de substituir alguns dos íons $S^{2-}$ que foram removidos, aumentando assim a solubilidade do CuS.

(b) O equilíbrio de solubilidade é

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como $Cl^-$ é a base conjugada de um ácido forte (HCl), a solubilidade do AgCl não é afetada por uma solução ácida.

(c) O equilíbrio de solubilidade para o $PbSO_4$ é

$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

O íon sulfato é uma base fraca porque é a base conjugada de um ácido fraco $HSO_4^-$. Portanto, o íon $SO_4^{2-}$ reage com o íon $H^+$ como segue:

$$SO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HSO_4^-(aq)$$

Esta reação remove os íons $SO_4^-$ da solução. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o equilíbrio se deslocará para a direita a fim de substituir alguns dos íons $SO_4^-$ que foram removidos, aumentando assim a solubilidade do $PbSO_4$.

Problema semelhante: 16.72.

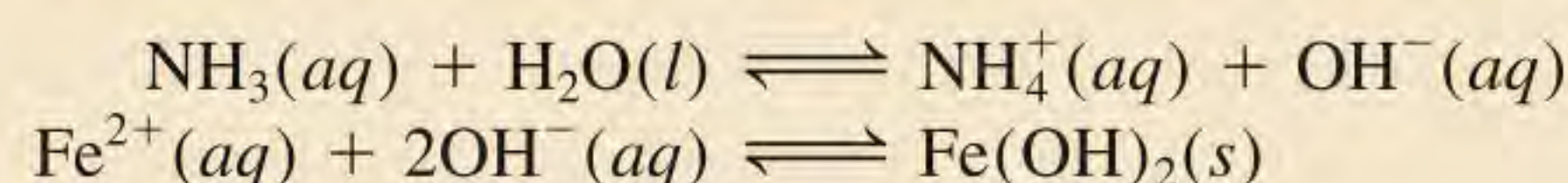
***Exercício*** A solubilidade dos seguintes compostos aumenta em uma solução ácida? (a) $Ca(OH)_2$, (b) $Mg_3(PO_4)_2$, (c) $PbBr_2$.

## Exemplo 16.14

Calcule a concentração de uma solução aquosa de amônia necessária para iniciar a precipitação de hidróxido de ferro(II) a partir de uma solução de $FeCl_2$ 0,0030 $M$.

***Estratégia*** Para o hidróxido de ferro(II) precipitar, o produto $[Fe^{2+}][OH^-]^2$ deve ser maior que o seu $K_{ps}$. Primeiro calculamos $[OH^-]$ a partir de $[Fe^{2+}]$ e do valor de $K_{ps}$ apresentado na Tabela 16.2. Esta é a concentração de $OH^-$ em uma solução saturada de $Fe(OH)_2$. A seguir, calculamos a concentração de $NH_3$ que fornecerá esta concentração de íons $OH^-$. Finalmente, qualquer concentração de $NH_3$ maior que o valor calculado iniciará a precipitação de $Fe(OH)_2$ porque a solução ficará supersaturada.

***Resolução*** A amônia reage com a água para produzir íons $OH^-$, que depois reagem com $Fe^{2+}$ para formar $Fe(OH)_2$. Os equilíbrios de interesse são

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)$$

Primeiro obtemos a concentração de $OH^-$ acima da qual $Fe(OH)_2$ começa a precipitar. Escrevemos

$$K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}6 \times 10^{-14}$$

Como $FeCl_2$ é um eletrólito forte, $[Fe^{2+}] = 0{,}0030\ M$ e

$$[OH^-]^2 = \frac{1{,}6 \times 10^{-14}}{0{,}0030} = 5{,}3 \times 10^{-12}$$
$$[OH^-] = 2{,}3 \times 10^{-6}\ M$$

A seguir, calculamos a concentração de $NH_3$ que fornecerá a concentração $2{,}3 \times 10^{-6}\ M$ de íons $OH^-$. Considere $x$ a concentração inicial de $NH_3$ em mol/L. Resumimos as variações das concentrações resultantes da ionização do $NH_3$ como segue.

| | $NH_3(aq)$ | $+ H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $NH_4^+(aq)$ | + | $OH^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | $x$ | | 0,00 | | 0,00 |
| Variação ($M$): | $-2{,}3 \times 10^{-6}$ | | $+2{,}3 \times 10^{-6}$ | | $+2{,}3 \times 10^{-6}$ |
| Equilíbrio ($M$): | $(x - 2{,}3 \times 10^{-6})$ | | $2{,}3 \times 10^{-6}$ | | $2{,}3 \times 10^{-6}$ |

Substituindo as concentrações de equilíbrio na expressão da constante de ionização (ver Tabela 15.4),

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(2{,}3 \times 10^{-6})(2{,}3 \times 10^{-6})}{(x - 2{,}3 \times 10^{-6})}$$

Resolvendo $x$, obtemos

$$x = 2{,}6 \times 10^{-6}\ M$$

Portanto, a concentração do $NH_3$ deve ser ligeiramente maior que $2{,}6 \times 10^{-6}\ M$ para iniciar a precipitação do $Fe(OH)_2$.

Problema semelhante: 16.76.

***Exercício*** Calcule se haverá ou não formação de um precipitado ao se adicionar 2,0 mL de $NH_3$ 0,60 $M$ a 1,0 L de $ZnSO_4$ $1{,}0 \times 10^{-3}\ M$.

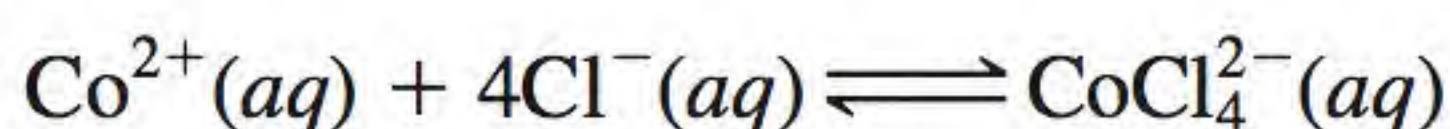
## 16.10 Equilíbrios de íons complexos e solubilidade

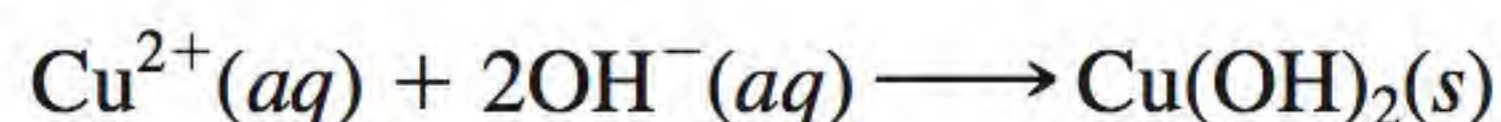
Os ácidos e as bases de Lewis são estudados na Seção 15.12.

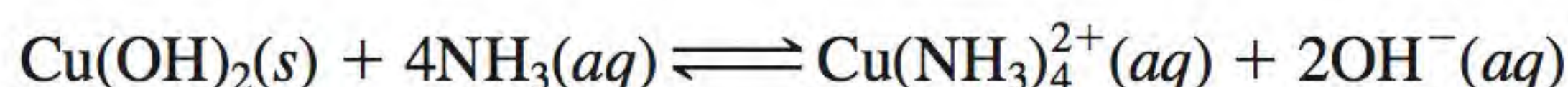
As reações ácido-base de Lewis em que um cátion metálico se combina com uma base de Lewis resultam na formação de íons complexos. Assim, definimos um ***íon complexo*** como *um íon contendo um cátion metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou íons.* Os íons complexos são cruciais em muitos processos químicos e biológicos. Nesta parte vamos considerar o efeito da formação de íons complexos na solubilidade. No Capítulo 23 discutiremos a química de íons complexos mais detalhadamente.

Os metais de transição têm uma tendência particular em formar íons complexos porque têm subcamadas *d* não completamente preenchidas. Esta propriedade permite que eles atuem como ácidos de Lewis em reações com muitas moléculas ou íons que são doadores de elétrons, ou como bases de Lewis. Por exemplo, uma solução de cloreto de cobalto(II) é cor-de-rosa devido à presença dos íons $Co(H_2O)_6^{2+}$ (Figura 16.10). Quando se adiciona HCl, a solução muda para azul como resultado da formação do íon complexo $CoCl_4^{2-}$:

De acordo com a nossa definição, o próprio $Co(H_2O)_6^{2+}$ é um íon complexo. Ao escrever $Co(H_2O)_6^{2+}$, nos referimos ao íon $Co^{2+}$ hidratado.

$$Co^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq)$$

O sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$) dissolve-se em água formando uma solução azul. Os íons de cobre(II) hidratados são os responsáveis por esta cor; muitos outros sulfatos ($Na_2SO_4$, por exemplo) são incolores. A adição de *algumas gotas* de solução concentrada de amônia a uma solução de $CuSO_4$ provoca a formação de um precipitado azul-claro, hidróxido de cobre(II):

$$Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$

Os íons $OH^-$ são fornecidos pela solução de amônia. Se mais $NH_3$ for adicionado, o precipitado azul redissolve-se com a formação de uma solução de um azul-escuro muito bonito, desta vez devido à formação do íon complexo $Cu(NH_3)_4^{2+}$(Figura 16.11)

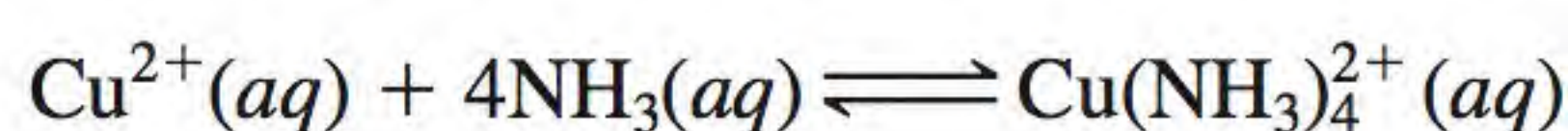
$$Cu(OH)_2(s) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Portanto, a formação do íon complexo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ aumenta a solubilidade do $Cu(OH)_2$.

A ***constante de formação*** $\boldsymbol{K_f}$ (também chamada de *constante de estabilidade*), que é *a constante de equilíbrio de formação do íon complexo*, fornece uma medida da tendência de um íon metálico formar um determinado íon complexo. Quanto maior for $K_f$, mais estável será o íon complexo. A Tabela 16.4 apresenta as constantes de formação de diversos íons complexos.

**Figura 16.10** (Esquerda) Uma solução aquosa de cloreto de cobalto(II). O cor-de-rosa deve-se à presença de íons $Co(H_2O)_6^{2+}$. (Direita) Depois da adição de uma solução de HCl, a solução se torna azul por causa da formação de íons complexos $CoCl_4^{2-}$.

**Figura 16.11** (Esquerda) Uma solução aquosa de sulfato de cobre(II). (Centro) Depois da adição de algumas gotas de uma solução concentrada de amônia, forma-se um precipitado azul-claro de $Cu(OH)_2$. (Direita) Quando é adicionada mais solução concentrada de amônia, o precipitado de $Cu(OH)_2$ dissolve-se para formar o íon complexo azul-escuro $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

A formação do íon $Cu(NH_3)_4^{2+}$ pode ser expressa como

$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$$

sendo a constante de formação

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5{,}0 \times 10^{13}$$

O valor muito grande de $K_f$ neste caso indica que o íon complexo é bastante estável em solução e explica a baixa concentração de íons cobre(II) no equilíbrio.

## Exemplo 16.15

Uma quantidade de 0,20 mol de $CuSO_4$ foi adicionada a um litro de solução de $NH_3$ 1,20 *M*. Qual é a concentração de íons $Cu^{2+}$ no equilíbrio?

***Estratégia*** A adição de $CuSO_4$ à solução de $NH_3$ resulta na formação de um íon complexo

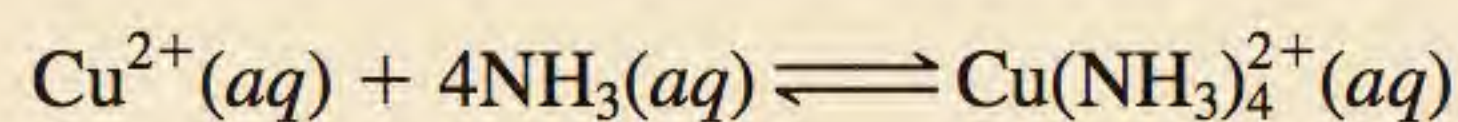
$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$$

(*Continua*)

**Tabela 16.4** Constantes de formação de alguns íons complexos em água a 25°C

| Íon complexo | Expressão do equilíbrio | Constante de formação ($K_f$) |
|---|---|---|
| $Ag(NH_3)_2^+$ | $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ | $1{,}5 \times 10^7$ |
| $Ag(CN)_2^-$ | $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$ | $1{,}0 \times 10^{21}$ |
| $Cu(CN)_4^{2-}$ | $Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}$ | $1{,}0 \times 10^{25}$ |
| $Cu(NH_3)_4^{2+}$ | $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$ | $5{,}0 \times 10^{13}$ |
| $Cd(CN)_4^{2-}$ | $Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$ | $7{,}1 \times 10^{16}$ |
| $CdI_4^{2-}$ | $Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$ | $2{,}0 \times 10^6$ |
| $HgCl_4^{2-}$ | $Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$ | $1{,}7 \times 10^{16}$ |
| $HgI_4^{2-}$ | $Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$ | $2{,}0 \times 10^{30}$ |
| $Hg(CN)_4^{2-}$ | $Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$ | $2{,}5 \times 10^{41}$ |
| $Co(NH_3)_6^{3+}$ | $Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}$ | $5{,}0 \times 10^{31}$ |
| $Zn(NH_3)_4^{2+}$ | $Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$ | $2{,}9 \times 10^9$ |

(*Continuação*)

Da Tabela 16.4 vemos que a constante de formação ($K_f$) para esta reação é muito grande; portanto, a reação está principalmente na forma indicada do lado direito. A concentração de $Cu^{2+}$ no equilíbrio será muito pequena. Uma boa aproximação é supor que todos os íons $Cu^{2+}$ dissolvidos estão essencialmente na forma de íons $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Quantos mols de $NH_3$ reagirão com 0,20 mol de $Cu^{2+}$? Quantos mols de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ serão produzidos? Haverá uma quantidade muito pequena de $Cu^{2+}$ no equilíbrio. Escreva a expressão de $K_f$ do equilíbrio indicado anteriormente para obter $[Cu^{2+}]$.

***Resolução*** A quantidade de $NH_3$ consumida na formação do íon complexo é 4 × 0,20 mol ou 0,80 mol. (Note que inicialmente há em solução 0,20 mol de $Cu^{2+}$ e são necessárias quatro moléculas de $NH_3$ para formar um íon complexo com um íon $Cu^{2+}$.) A concentração de $NH_3$ no equilíbrio é, portanto, (1,20 − 0,80) mol/L de solução ou 0,40 *M*, e a do $Cu(NH_3)_4^{2+}$ é 0,20 mol/L de solução ou 0,20 *M*, a mesma que a concentração inicial de $Cu^{2+}$. [Há uma razão molar de 1:1 entre $Cu^{2+}$ e $Cu(NH_3)_4^{2+}$]. Como $Cu(NH_3)_4^{2+}$ se dissocia ligeiramente, designamos a concentração de $Cu^{2+}$ no equilíbrio por *x* e escrevemos

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

$$5{,}0 \times 10^{13} = \frac{0{,}20}{x(0{,}40)^4}$$

Resolvendo *x* e recordando que o volume da solução é 1 L, obtemos

$$x = [Cu^{2+}] = 1{,}6 \times 10^{-13}\ M$$

Problema semelhante: 16.79.

***Verificação*** O valor baixo de $[Cu^{2+}]$ no equilíbrio, em comparação com 0,20 *M*, certamente justifica a nossa aproximação.

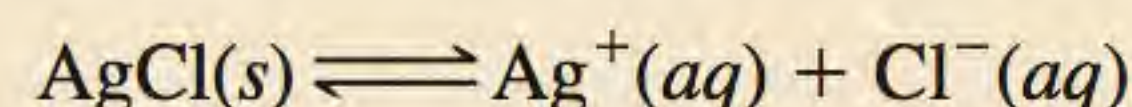
***Exercício*** Quais são as concentrações de $Cu^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e $NH_3$ no equilíbrio quando 2,50 g de $CuSO_4$ são dissolvidos em $9{,}0 \times 10^2$ mL de $NH_3$ 0,30 *M*?

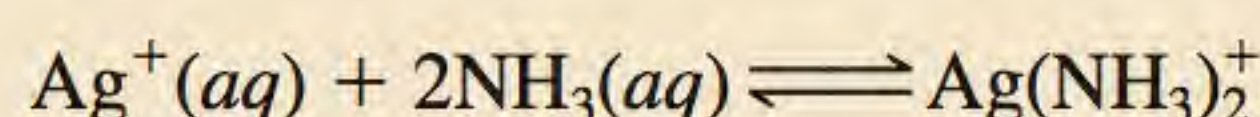
O efeito da formação do íon complexo geralmente é o *aumento* da solubilidade de uma substância, conforme mostra o Exemplo 16.16.

## Exemplo 16.16

Calcule a solubilidade molar do AgCl em uma solução de $NH_3$ 1,0 *M*.

***Estratégia*** AgCl é ligeiramente solúvel em água

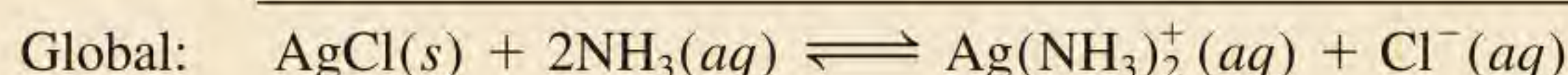
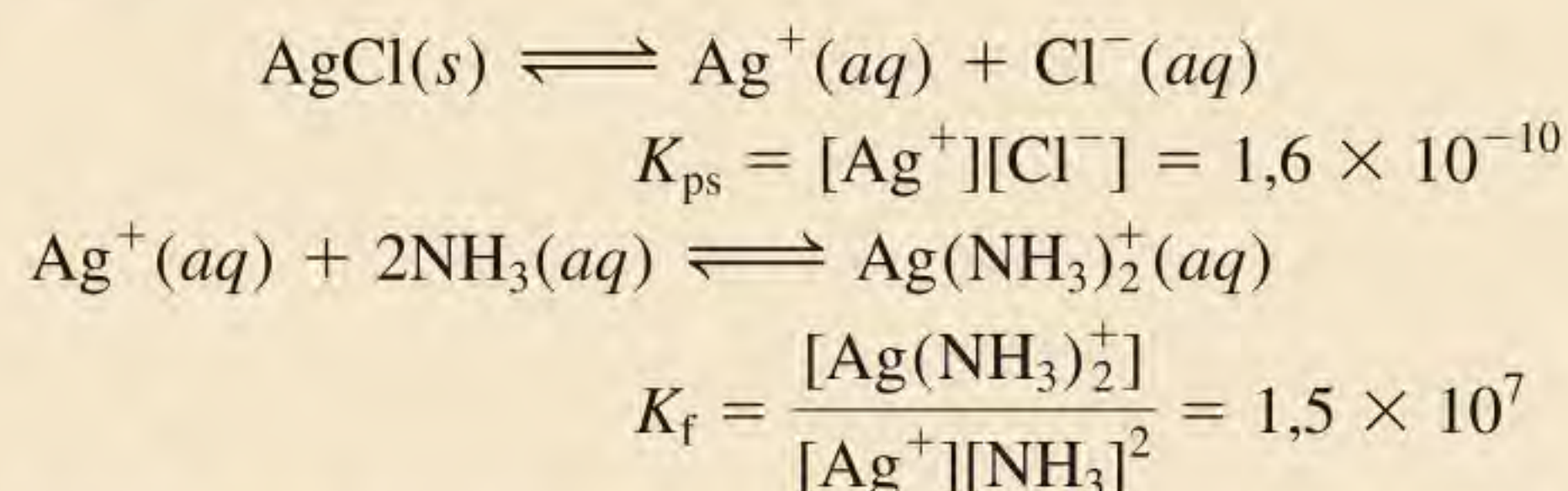
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Os íons $Ag^+$ formam um íon complexo com $NH_3$ (ver Tabela 16.4)

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

Combinando estes dois equilíbrios, obtemos o equilíbrio global do processo.

***Resolução*** *Etapa 1:* Inicialmente, as espécies em solução são os íons $Ag^+$ e $Cl^-$ e $NH_3$. A reação entre $Ag^+$ e $NH_3$ produz o íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$:

*Etapa 2:* As reações do equilíbrio são

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}6 \times 10^{-10}$$
$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$$
$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}5 \times 10^7$$

Global: $$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A constante de equilíbrio $K$ para a reação global é o produto das constantes de equilíbrio das reações individuais (ver Seção 14.2):

$$K = K_{ps}K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$
$$= (1{,}6 \times 10^{-10})(1{,}5 \times 10^7)$$
$$= 2{,}4 \times 10^{-3}$$

Considere $s$ a solubilidade molar de AgCl (mol/L). Resumimos as variações das concentrações que resultam da formação do íon complexo como segue:

| | $AgCl(s)$ | $+ 2NH_3(aq)$ | $\rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$ | $+ Cl^-(aq)$ |
|---|---|---|---|---|
| Início ($M$): | | 1,0 | 0,0 | 0,0 |
| Variação ($M$): | $-s$ | $-2s$ | $+s$ | $+s$ |
| Equilíbrio ($M$): | | $(1{,}0 - 2s)$ | $s$ | $s$ |

Como a constante de formação do $Ag(NH_3)_2^+$ é alta, a maioria dos íons prata existe na forma complexa. Na ausência de amônia, temos no equilíbrio $[Ag^+] = [Cl^-]$. Contudo, como resultado da formação do íon complexo, podemos escrever $[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$.

*Etapa 3:*

$$K = \frac{(s)(s)}{(1{,}0 - 2s)^2}$$
$$2{,}4 \times 10^{-3} = \frac{s^2}{(1{,}0 - 2s)^2}$$

Tirando a raiz quadrada a ambos os lados, obtemos

$$0{,}049 = \frac{s}{1{,}0 - 2s}$$
$$s = 0{,}045\ M$$

*Etapa 4:* No equilíbrio, 0,045 mol de AgCl dissolve-se em 1 L de solução de $NH_3$ 1,0 $M$.

***Verificação*** A solubilidade molar do AgCl em água pura é $1{,}3 \times 10^{-5}\ M$. Portanto, a formação do íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$ aumenta a solubilidade do AgCl (Figura 16.12).

***Exercício*** Calcule a solubilidade molar do AgBr em uma solução de $NH_3$ 1,0 $M$.

Problema semelhante: 16.82.

## Revisão de conceitos

Qual dos seguintes compostos, quando adicionado à agua, aumenta a solubilidade de CdS? (a) $LiNO_3$, (b) $Na_2SO_4$, (c) KCN, (d) $NaClO_3$.

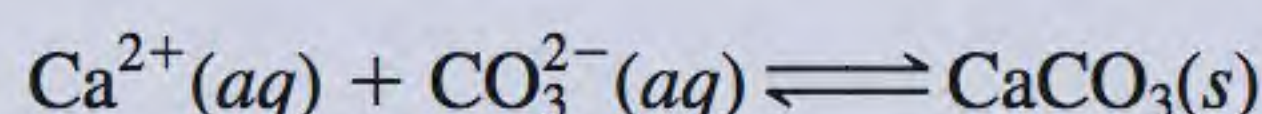
QUÍMICA EM AÇÃO

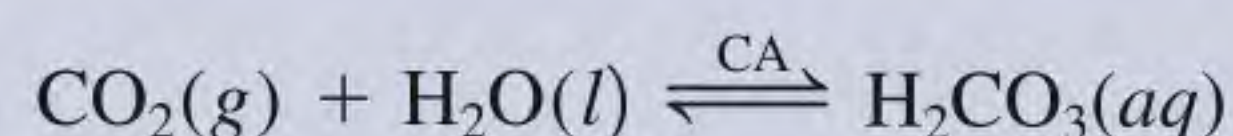
## A formação da casca de ovo

A formação da casca de um ovo de galinha é um exemplo fascinante de um processo de precipitação natural.

A casca de um ovo médio pesa cerca de 5 g e é 40% cálcio. A maior parte do cálcio de uma casca de ovo é acumulada em um período de 16 horas, ou seja, ele é depositado a uma velocidade de cerca de 125 mg por hora. Nenhuma galinha consegue consumir cálcio tão depressa a fim de satisfazer essa demanda. Em vez disso, ele vai ser fornecido por massas ósseas especiais nos ossos longos da galinha, que acumulam grandes reservas de cálcio para a formação da casca do ovo. (O componente inorgânico do cálcio do osso é o fosfato de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$, um composto insolúvel.) Se uma galinha for alimentada com uma dieta baixa em cálcio, as cascas dos seus ovos tornam-se progressivamente mais finas; ela talvez terá de mobilizar 10% da quantidade total de cálcio dos seus ossos só para pôr um ovo! Quando a sua alimentação se mantém baixa em cálcio, a produção de ovos acaba parando.

A casca de ovo é principalmente formada por calcita, uma forma cristalina de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Normalmente, os íons necessários, $Ca^{2+}$ e $CO_3^{2-}$, são transportados pelo sangue para a glândula da casca. A calcificação é uma reação de precipitação:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

No sangue, os íons livres de $Ca^{2+}$ estão em equilíbrio com íons cálcio ligados a proteínas. À medida que os íons livres são usados pela glândula da casca, mais vão ser fornecidos pela dissociação do cálcio ligado às proteínas.
Os íons carbonato necessários para a formação da casca do ovo são um subproduto metabólico. O dióxido de carbono produzido durante o metabolismo é convertido em ácido carbônico ($H_2CO_3$) pela enzima anidrase carbônica (CA):

$$CO_2(g) + H_2O(l) \overset{CA}{\rightleftharpoons} H_2CO_3(aq)$$

Ovos de galinha.

Micrografia de raios X de uma casca de ovo, mostrando colunas de calcita.

O ácido carbônico ioniza-se por etapas, produzindo íons carbonato:

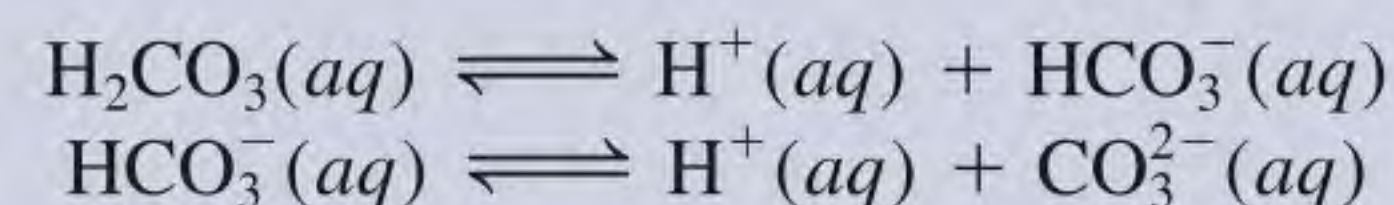
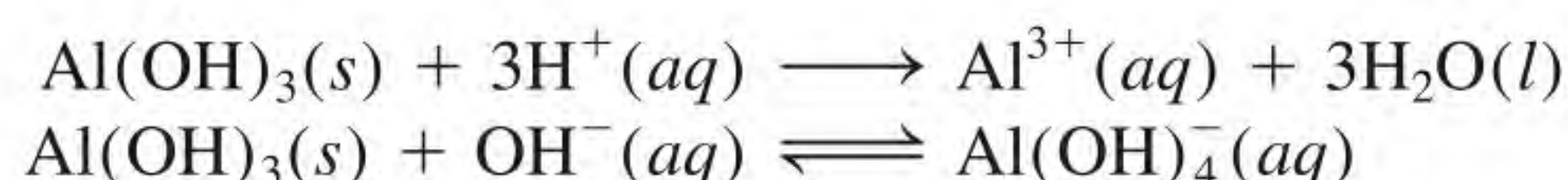
$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$
$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

As galinhas não transpiram, tendo de arquejar para se resfriarem. Arquejar expele mais $CO_2$ do corpo da galinha do que a respiração normal. De acordo com o princípio de Le Châtelier, arquejar deslocará o equilíbrio $CO_2$–$H_2CO_3$, indicado anteriormente, da direita para a esquerda, baixando a concentração dos íons $CO_3^{2-}$ em solução, o que resulta em cascas de ovo finas. Um remédio para este problema é dar de beber às galinhas água carbonatada nos dias de tempo quente. O $CO_2$ dissolvido na água adiciona $CO_2$ aos fluidos do corpo da galinha e desloca o equilíbrio $CO_2$–$H_2CO_3$ para a direita.

**Figura 16.12** Da esquerda para a direita: formação de precipitado de AgCl quando uma solução de $AgNO_3$ é adicionada a uma solução de NaCl. Com a adição da solução de $NH_3$, o precipitado de AgCl dissolve-se na forma solúvel $Ag(NH_3)_2{}^+$.

Finalmente, notamos que há uma classe de hidróxidos, chamados *hidróxidos anfóteros,* que podem reagir tanto com ácidos quanto com bases. Exemplos são $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ e $Cd(OH)_2$. Assim, $Al(OH)_3$ reage com ácidos e bases como segue:

Todos os hidróxidos anfóteros são compostos insolúveis.

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(aq)$$

O aumento da solubilidade do $Al(OH)_3$ em um meio básico é o resultado da formação do íon complexo $Al(OH)_4^-$, em que $Al(OH)_3$ atua como ácido de Lewis e $OH^-$ atua como base de Lewis. Outros hidróxidos anfóteros comportam-se de maneira semelhante.

## 16.11 Aplicação do princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa

Na Seção 4.6, discutimos o princípio da análise gravimétrica, pelo qual medimos a quantidade de um íon em uma amostra desconhecida. Vamos agora discutir brevemente a ***análise qualitativa***, ou seja, *a determinação dos tipos de íons presentes em uma solução.* Vamos nos centrar nos cátions.

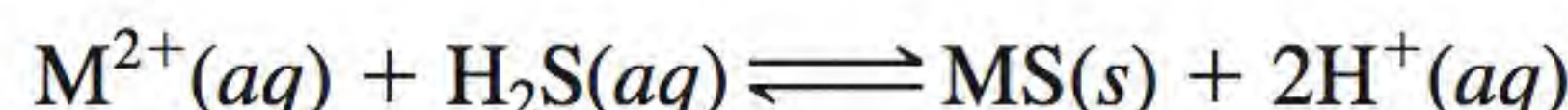
Há cerca de 20 cátions comuns que podem ser analisados facilmente em solução aquosa. Estes cátions são divididos em cinco grupos de acordo com os produtos de solubilidade dos seus sais insolúveis (Tabela 16.5). Uma vez que uma solução desconhecida pode conter desde um até 20 íons, qualquer análise deve ser feita sistematicamente do grupo 1 até o grupo 5. Vamos considerar o procedimento geral para a separação destes 20 íons pela adição de reagentes precipitantes a uma solução desconhecida.

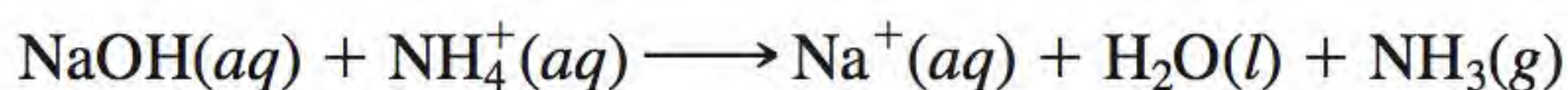
Não confunda os grupos da Tabela 16.5, que se baseiam nos produtos de solubilidade, com os da Tabela Periódica, que se baseiam nas configurações eletrônicas dos elementos.

**Tabela 16.5** Separação dos cátions em grupos de acordo com as suas reações de precipitação com vários reagentes

| Grupo | Cátion | Reagentes precipitantes | Composto insolúvel | $K_{ps}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $Ag^+$ | HCl | AgCl | $1,6 \times 10^{-10}$ |
| | $Hg_2^{2+}$ | ↓ | $Hg_2Cl_2$ | $3,5 \times 10^{-18}$ |
| | $Pb^{2+}$ | | $PbCl_2$ | $2,4 \times 10^{-4}$ |
| 2 | $Bi^{3+}$ | $H_2S$ | $Bi_2S_3$ | $1,6 \times 10^{-72}$ |
| | $Cd^{2+}$ | em soluções ácidas | CdS | $8,0 \times 10^{-28}$ |
| | $Cu^{2+}$ | ↓ | CuS | $6,0 \times 10^{-37}$ |
| | $Hg^{2+}$ | | HgS | $4,0 \times 10^{-54}$ |
| | $Sn^{2+}$ | | SnS | $1,0 \times 10^{-26}$ |
| 3 | $Al^{3+}$ | $H_2S$ | $Al(OH)_3$ | $1,8 \times 10^{-33}$ |
| | $Co^{2+}$ | em soluções básicas | CoS | $4,0 \times 10^{-21}$ |
| | $Cr^{3+}$ | ↓ | $Cr(OH)_3$ | $3,0 \times 10^{-29}$ |
| | $Fe^{2+}$ | | FeS | $6,0 \times 10^{-19}$ |
| | $Mn^{2+}$ | | MnS | $3,0 \times 10^{-14}$ |
| | $Ni^{2+}$ | | NiS | $1,4 \times 10^{-24}$ |
| | $Zn^{2+}$ | | ZnS | $3,0 \times 10^{-23}$ |
| 4 | $Ba^{2+}$ | $Na_2CO_3$ | $BaCO_3$ | $8,1 \times 10^{-9}$ |
| | $Ca^{2+}$ | ↓ | $CaCO_3$ | $8,7 \times 10^{-9}$ |
| | $Sr^{2+}$ | | $SrCO_3$ | $1,6 \times 10^{-9}$ |
| 5 | $K^+$ | Não há | Nenhum | |
| | $Na^+$ | | Nenhum | |
| | $NH_4^+$ | | Nenhum | |

- **Cátions do Grupo 1.** Quando se adiciona HCl diluído à solução desconhecida, apenas precipitam os íons $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$ e $Pb^{2+}$ como cloretos insolúveis. Os outros íons, cujos cloretos são solúveis, permanecem em solução.
- **Cátions do Grupo 2.** Depois de remover os cloretos precipitados por filtração, faz-se reagir sulfeto de hidrogênio com a solução ácida desconhecida. Nesta condição, a concentração do íon $S^{2-}$ em solução é insignificante. Portanto, a precipitação de sulfetos metálicos pode ser representada por

$$M^{2+}(aq) + H_2S(aq) \rightleftharpoons MS(s) + 2H^+(aq)$$

  A adição de ácido à solução desloca este equilíbrio para a esquerda, de modo que apenas os sulfetos metálicos menos solúveis, isto é, os que têm os valores de $K_{ps}$ mais baixos, precipitarão. Estes são: $Bi_2S_3$, CdS, CuS, HgS e SnS (ver Tabela 16.5).
- **Cátions do Grupo 3.** Então, adiciona-se hidróxido de sódio à solução para torná-la básica. Em uma solução básica, o equilíbrio indicado anteriormente desloca-se para a direita. Portanto, os sulfetos mais solúveis (CoS, FeS, MnS, NiS, ZnS) agora precipitarão. Note que os íons $Al^{3+}$ e $Cr^{3+}$ na verdade precipitam como hidróxidos $Al(OH)_3$ e $Cr(OH)_3$, e não como sulfetos, porque os hidróxidos são menos solúveis. A solução é então filtrada para remover os sulfetos e os hidróxidos insolúveis.
- **Cátions do Grupo 4.** Depois de todos os cátions dos grupos 1, 2 e 3 terem sido removidos da solução, adiciona-se carbonato de sódio à solução básica para precipitar os íons $Ba^{2+}$, $Ca^{2+}$ e $Sr^{2+}$ como $BaCO_3$, $CaCO_3$ e $SrCO_3$. Estes precipitados também são removidos da solução por filtração.
- **Cátions do Grupo 5.** Nesta etapa, os únicos cátions que possivelmente se mantêm em solução são $Na^+$, $K^+$ e $NH_4^+$. A presença de $NH_4^+$ pode ser determinada por adição de hidróxido de sódio:

$$NaOH(aq) + NH_4^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

  A amônia gasosa é detectada ou pelo seu odor característico, ou pela observação da mudança de cor, de vermelho para azul, de um pedaço de papel de tornassol quando colocado acima da solução (não em contato com ela). Para confirmar a presença dos íons $Na^+$ e $K^+$, geralmente usamos um teste da chama da seguinte forma: um pedaço de fio de platina (escolhe-se a platina por ela ser inerte) é umedecido com a solução e mantido sobre a chama de um bico de Bunsen. Cada tipo de íon metálico dá uma cor característica quando aquecido desta maneira. Por exemplo, a cor emitida pelos íons $Na^+$ é amarela, a dos íons $K^+$ é violeta e a dos íons $Cu^{2+}$ é verde.

Como o NaOH é introduzido no Grupo 3 e o $Na_2CO_3$ é introduzido no Grupo 4, o teste da chama para os íons $Na^+$ é realizado utilizando a solução original.

A Figura 16.10 resume este esquema de separação dos íons metálicos.

Dois pontos relacionados à análise qualitativa devem ser destacados. Primeiro, a separação dos cátions em grupos é feita do modo mais seletivo possível; isto é, os ânions adicionados como reagentes devem ser tais que precipitem o menor número de tipos de cátions. Por exemplo, todos os cátions do grupo 1 também formam sulfetos insolúveis. Assim, se $H_2S$ tivesse reagido com a solução no princípio, poderiam ter precipitado sete sulfetos diferentes (os sulfetos dos grupos 1 *e* 2), o que seria indesejável. Em segundo lugar, a remoção dos cátions em cada etapa deve ser feita do modo mais completo possível. Por exemplo, se não adicionarmos HCl suficiente à solução desconhecida para remover todos os cátions do grupo 1, eles precipitarão com os cátions do grupo 2 como sulfetos insolúveis, interferindo na análise química posterior e levando a conclusões erradas.

**Figura 16.13** Da esquerda para a direita: cores da chama do lítio, sódio, potássio e cobre.

Solução contendo íons de todos os grupos de cátions
+HCl, Filtração → Precipita o grupo 1: AgCl, $Hg_2Cl_2$, $PbCl_2$

Solução contendo os íons dos grupos restantes
$+H_2S$, Filtração → Precipita o grupo 2: CuS, CdS, HgS, SnS, $Bi_2S_3$

Solução contendo os íons dos grupos restantes
+NaOH, Filtração → Precipita o grupo 3: CoS, FeS, MnS, NiS, ZnS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$

Solução contendo os íons dos grupos restantes
$+Na_2CO_3$, Filtração → Precipita o grupo 4: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$

A solução contém os íons $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$

**Figura 16.14** Um diagrama da separação de cátions em análise qualitativa.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $pK_a = -\log K_a$ | (16.3) | Definição de $pK_a$ |
| $pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$ | (16.4) | Equação de Henderson-Hasselbalch. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. O efeito do íon comum tende a reprimir a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca. Esta ação pode ser explicada pelo princípio de Le Châtelier.
2. Uma solução tampão é uma solução de um ácido fraco e a sua base conjugada fraca ou de uma base fraca e o seu ácido conjugado fraco; a solução reage com pequenas quantidades de ácido ou base adicionadas, de modo que o pH da solução permanece praticamente constante. Os sistemas tampão desempenham um papel vital na manutenção do pH dos fluidos fisiológicos.
3. O pH no ponto de equivalência de uma titulação ácido-base depende da hidrólise do sal formado na reação de neutralização. Em titulações ácido forte-base forte, o pH no ponto de equivalência é 7; em titulações ácido fraco-base forte, o pH no ponto de equivalência é maior que 7; em titulações ácido forte-base fraca, o pH no ponto de equivalência é inferior a 7.
4. Indicadores ácido-base são ácidos ou bases orgânicos fracos que mudam de cor perto do ponto de equivalência em uma reação de neutralização ácido-base.
5. O produto de solubilidade $K_{ps}$ exprime o equilíbrio entre um sólido e os seus íons em solução. Pode-se obter a solubilidade a partir de $K_{ps}$ e vice-versa.
6. A presença de um íon comum diminui a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel.
7. A solubilidade de sais ligeiramente solúveis contendo ânions básicos aumenta quando a concentração do íon hidrogênio aumenta. A solubilidade de sais com ânions de ácidos fortes não é afetada pelo pH.
8. A combinação de um cátion metálico com uma base de Lewis em solução dá origem à formação de íons complexos. A constante de formação $K_f$ mede a tendência de um determinado íon complexo se formar. A formação de um íon complexo pode aumentar a solubilidade de uma substância insolúvel.
9. A análise qualitativa é a identificação de cátions e ânions em solução.

## Palavras-chave

Análise qualitativa, p. 763
Constante de formação ($K_f$), p. 758
Efeito do íon comum, p. 723
Íon complexo, p. 758
Ponto final, p. 741
Produto de solubilidade ($K_{ps}$), p. 745
Solubilidade, p. 747
Solubilidade molar, p. 747
Solução tampão, p. 726

## Questões e problemas*

### Efeito do íon comum

*Questões de revisão*

**16.1** Use o princípio de Le Châtelier para explicar como o efeito do íon comum afeta o pH de uma solução.

**16.2** Descreva o efeito no pH (aumenta, diminui ou não varia) de cada uma das seguintes adições: (a) acetato de potássio a uma solução de ácido acético; (b) nitrato de amônio a uma solução de amônia; (c) formiato de sódio (HCOONa) a uma solução de ácido fórmico (HCOOH); (d) cloreto de potássio a uma solução de ácido clorídrico; (e) iodeto de bário a uma solução de ácido iodídrico.

**16.3** Defina $pK_a$ de um ácido fraco. Qual é a relação entre o valor de $pK_a$ e a força do ácido? Faça o mesmo para uma base fraca.

**16.4** Os $pK_a$s de dois ácidos monopróticos HA e HB são 5,9 e 8,1, respectivamente. Qual dos dois é o ácido mais forte?

*Problemas*

**16.5** Determine o pH de (a) uma solução de $CH_3COOH$ 0,40 *M*, (b) uma solução formada por $CH_3COOH$ 0,40 *M* e $CH_3COONa$ 0,20 *M*.

**16.6** Determine o pH de (a) uma solução de $NH_3$ 0,20 *M*, (b) uma solução formada por $NH_3$ 0,20 *M* e $NH_4Cl$ 0,30 *M*.

### Soluções tampão

*Questões de revisão*

**16.7** O que é uma solução tampão? O que constitui uma solução tampão?

**16.8** Qual das seguintes soluções tem a maior capacidade de tampão? (a) $CH_3COONa$ 0,40 *M*/$CH_3COOH$ 0,20 *M*, (b) $CH_3COONa$ 0,40 *M* /$CH_3COOH$ 0,60 *M* e (c) $CH_3COONa$ 0,30 *M* /$CH_3COOH$ 0,60 *M*.

*Problemas*

**16.9** Quais das seguintes soluções podem atuar como tampão? (a) KCl/HCl, (b) $KHSO_4/H_2SO_4$, (c) $Na_2HPO_4/NaH_2PO_4$, (d) $KNO_2/HNO_2$.

**16.10** Quais das seguintes soluções podem atuar como tampão? (a) KCN/HCN, (b) $Na_2SO_4/NaHSO_4$, (c) $NH_3/NH_4NO_3$, (d) NaI/HI.

* Supõe-se a temperatura de 25°C em todos os problemas.

**16.11** Calcule o pH do sistema tampão constituído por $NH_3$ 0,15 *M*/$NH_4Cl$ 0,35 *M*.

**16.12** Calcule o pH das seguintes soluções tampão: (a) $CH_3COONa$ 2,0 *M* /$CH_3COOH$ 2,0 *M*, (b) $CH_3COONa$ 0,20 *M* /$CH_3COOH$ 0,20 *M*. Qual é o tampão mais eficaz? Por quê?

**16.13** O pH de um tampão bicarbonato-ácido carbônico é 8,00. Calcule a razão entre a concentração do ácido carbônico ($H_2CO_3$) e a do íon bicarbonato ($HCO_3^-$).

**16.14** Qual é o pH do tampão $Na_2HPO_4$ 0,10 *M* /$KH_2PO_4$ 0,15 *M*?

**16.15** O pH do tampão acetato de sódio-ácido acético é 4,50. Calcule a razão $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$.

**16.16** O pH do plasma sanguíneo é 7,40. Supondo que o principal sistema tampão é $HCO_3^-/H_2CO_3$, calcule a razão $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$. Este tampão é mais eficiente quando se adiciona um ácido ou uma base?

**16.17** Calcule o pH de um tampão $NH_3$ 0,20 *M* /$NH_4Cl$ 0,20 *M*. Qual é o pH do tampão depois da adição de 10,0 mL de HCl 0,10 *M* a 65,0 mL do tampão?

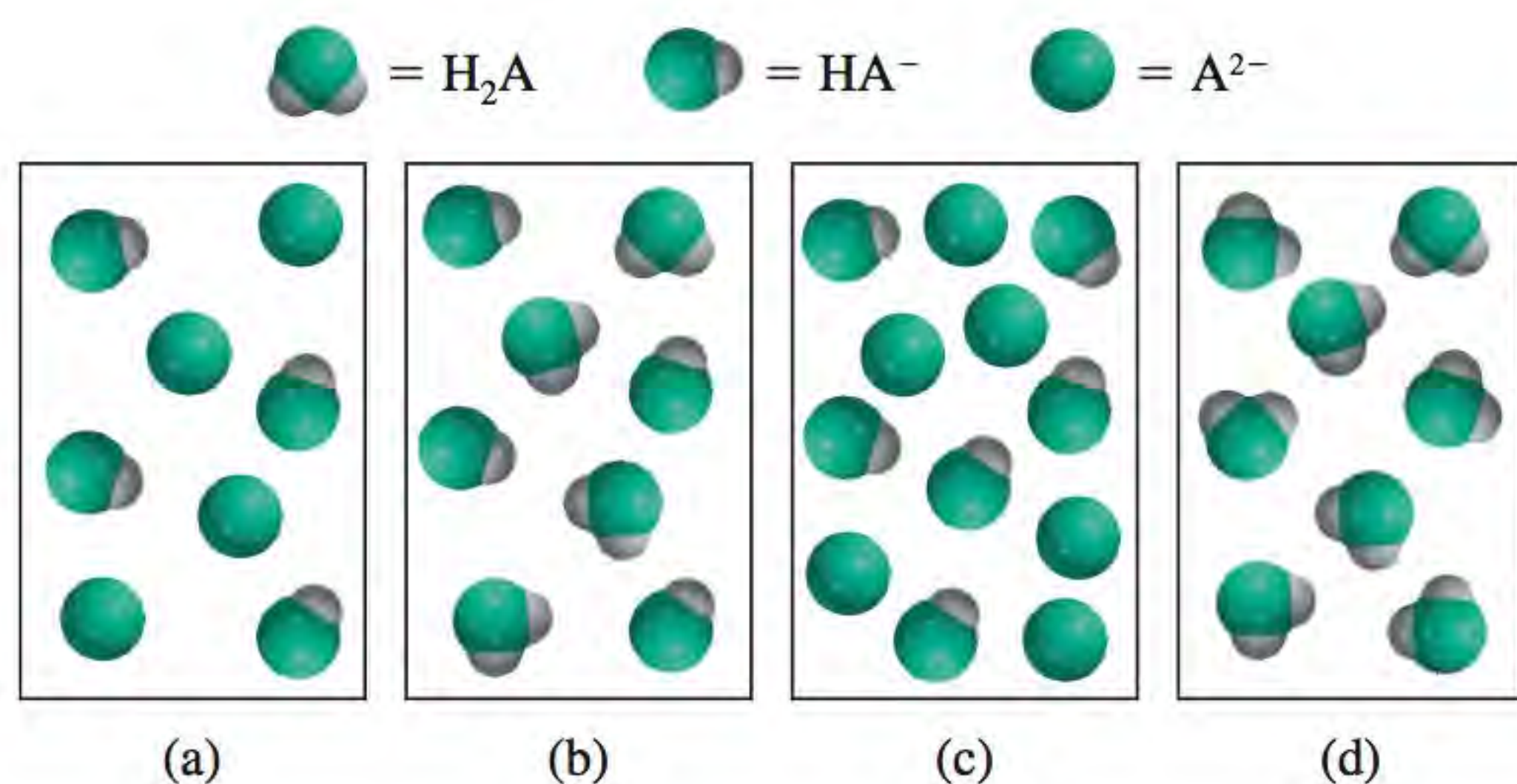
**16.18** Calcule o pH de 1,00 L do tampão $CH_3COONa$ 1,00 *M* /$CH_3COOH$ 1,00 *M* antes e depois da adição de (a) 0,080 mol de NaOH, (b) 0,12 mol de HCl. (Suponha que não há variação de volume.)

**16.19** Um ácido diprótico, $H_2A$, tem as seguintes constantes de ionização: $K_{a_1} = 1,1 \times 10^{-3}$ e $K_{a_2} = 2,5 \times 10^{-6}$. Qual das combinações você escolheria para preparar uma solução tampão de pH 5,80: $NaHA/H_2A$ ou $Na_2A/NaHA$?

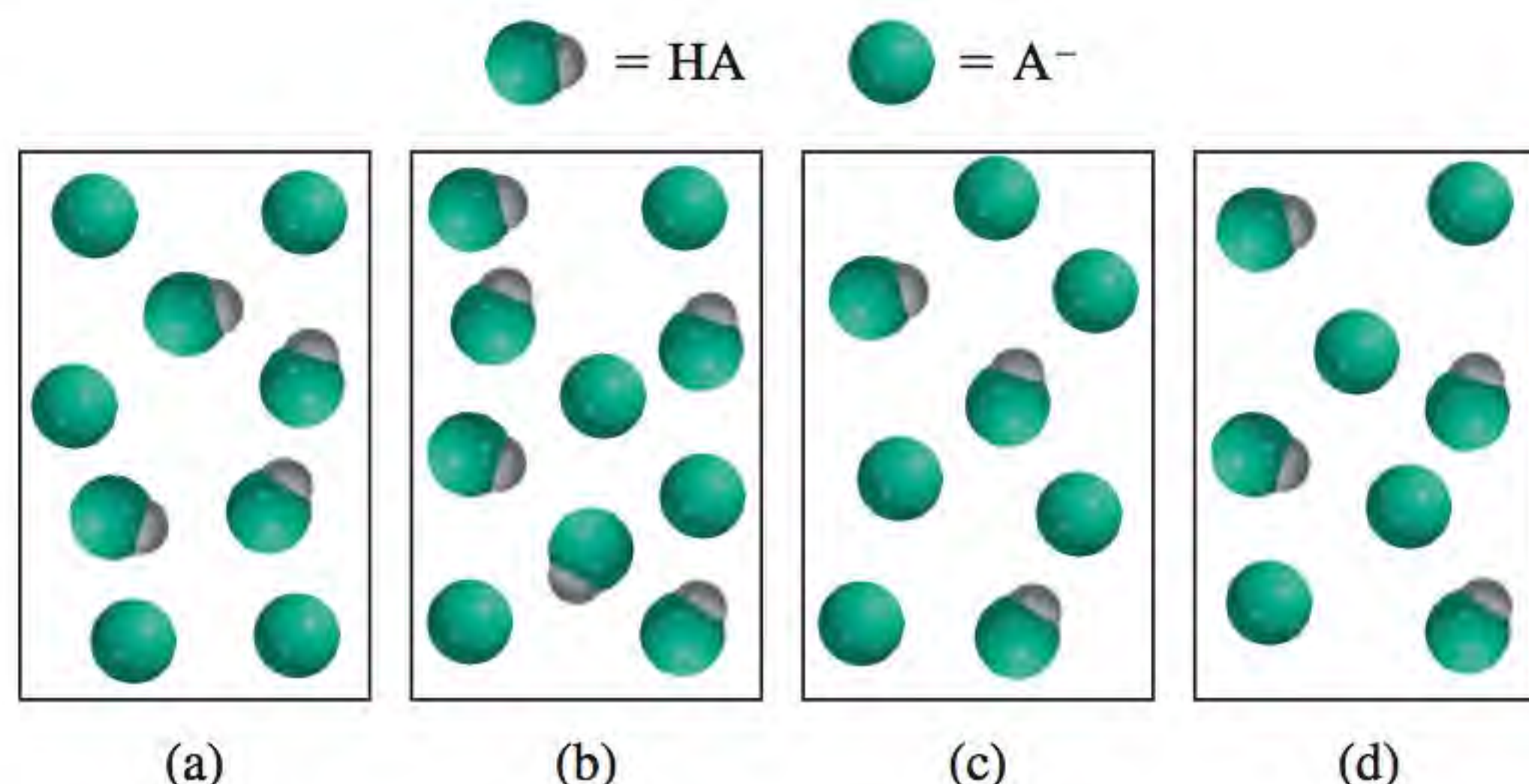
**16.20** Pede-se a um estudante para preparar uma solução tampão de pH = 8,60, usando um dos seguintes ácidos fracos: HA ($K_a = 2,7 \times 10^{-3}$), HB ($K_a = 4,4 \times 10^{-6}$), HC ($K_a = 2,6 \times 10^{-9}$). Que ácido ele deveria escolher? Por quê?

**16.21** Os seguintes diagramas contêm um ou mais dos compostos: $H_2A$, $NaHA$ e $Na_2A$, dos quais o $H_2A$ é um ácido diprótico fraco. (1) Qual das soluções pode ser uma solução tampão? (2) Qual é a solução tampão mais eficaz? As moléculas de água e os íons $Na^+$ foram omitidos para simplificar.

= $H_2A$ = $HA^-$ = $A^{2-}$

(a) (b) (c) (d)

**16.22** Os seguintes diagramas representam soluções contendo um ácido fraco HA ($pK_a = 5,00$) e o seu sal de sódio NaA. (1) Calcule o pH das soluções. (2) Qual é o pH depois da adição de 0,1 mol de íons $H^+$ à solução (a)? (3) Qual é o pH depois da adição de 0,1 mol de íons $OH^-$ à solução (d)? Considere que cada esfera representa 0,1 mol.

= HA = $A^-$

(a) (b) (c) (d)

**16.23** Qual é a quantidade de NaOH (em mols) que deve ser adicionada a 1 L de uma solução tampão 1,8 *M* de ácido acético e 1,2 *M* de acetato de sódio para formar uma solução tampão com o pH 5,22? Pressuponha que o volume se mantém constante.

**16.24** Qual é a quantidade de HCl (em mols) que deve ser adicionada a 1 L de uma solução tampão 0,84 *M* de amônia e 0,96 *M* de cloreto de amônio para formar uma solução tampão com um pH 8,56? Pressuponha que o volume se mantém constante.

## Titulações ácido-base

### *Questões de revisão*

**16.25** Descreva brevemente o que acontece em uma titulação ácido-base.

**16.26** Desenhe curvas de titulação ácido-base para as seguintes titulações: (a) HCl com NaOH, (b) HCl com $CH_3NH_2$, (c) $CH_3COOH$ com NaOH. Em cada caso, a base é adicionada ao ácido em um erlenmeyer. Os seus gráficos devem apresentar o pH no eixo *y* e o volume da base adicionada no eixo *x*.

### *Problemas*

**16.27** Uma amostra de 0,2688 g de um ácido monoprótico neutraliza 16,4 mL de solução de KOH 0,08133 *M*. Calcule a massa molar do ácido.

**16.28** Dissolveram-se 5,00 g de um ácido diprótico em água até completar exatamente 250 mL. Calcule a massa molar do ácido sabendo que a neutralização de 25,0 mL desta solução requer 11,1 mL de KOH 1,00 *M*. Assuma que ambos os prótons do ácido foram titulados.

**16.29** Em um experimento de tilulação, 12,5 mL de $H_2SO_4$ 0,500 *M* neutralizam 50,0 mL de NaOH. Qual é a concentração da solução de NaOH?

**16.30** Em um experimento de tilulação, 20,4 mL de HCOOH 0,883 *M* neutralizam 19,3 mL de $Ba(OH)_2$. Qual é a concentração da solução de $Ba(OH)_2$?

**16.31** Uma amostra de 0,1276 g de um ácido monoprótico foi dissolvida em 25,0 mL de água e titulada com uma solução de NaOH 0,0633 *M*. O volume de base necessário para levar a solução ao ponto de equivalência foi 18,4 mL. (a) Calcule a massa molar do ácido. (b) Depois da adição de 10,0 mL de base, o valor do pH era 5,87. Qual é o $K_a$ do ácido desconhecido?

**16.32** Uma solução foi preparada misturando $5,00 \times 10^2$ mL de NaOH 0,167 *M* com $5,00 \times 10^2$ mL de $CH_3COOH$ 0,100 *M*. Calcule as concentrações de equilíbrio de $H^+$, $CH_3COOH$, $CH_3COO^-$, $OH^-$ e $Na^+$.

**16.33** Calcule o pH no ponto de equivalência da seguinte titulação: HCl 0,20 *M* com metilamina ($CH_3NH_2$) 0,20 *M*. (Ver Tabela 15.4.)

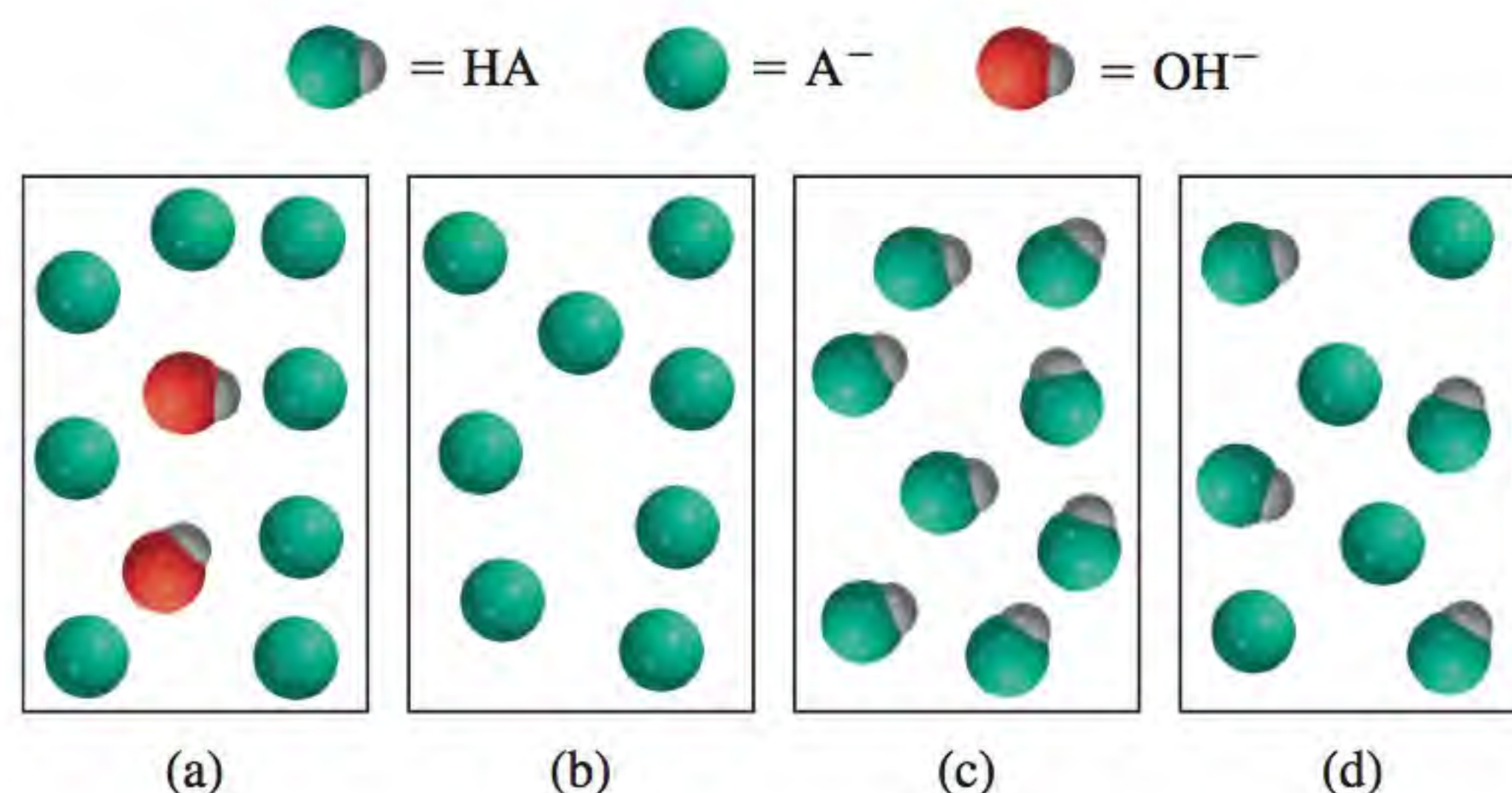
**16.34** Calcule o pH no ponto de equivalência da seguinte titulação: HCOOH 0,10 *M* com NaOH 0,10 *M*.

**16.35** Titularam-se 25,0 mL de uma solução de $CH_3COOH$ 0,100 *M* com uma solução de KOH 0,200 *M*. Calcule o pH depois das seguintes adições de solução de KOH: (a) 0,0 mL, (b) 5,0 mL, (c) 10,0 mL, (d) 12,5 mL, (e) 15,0 mL.

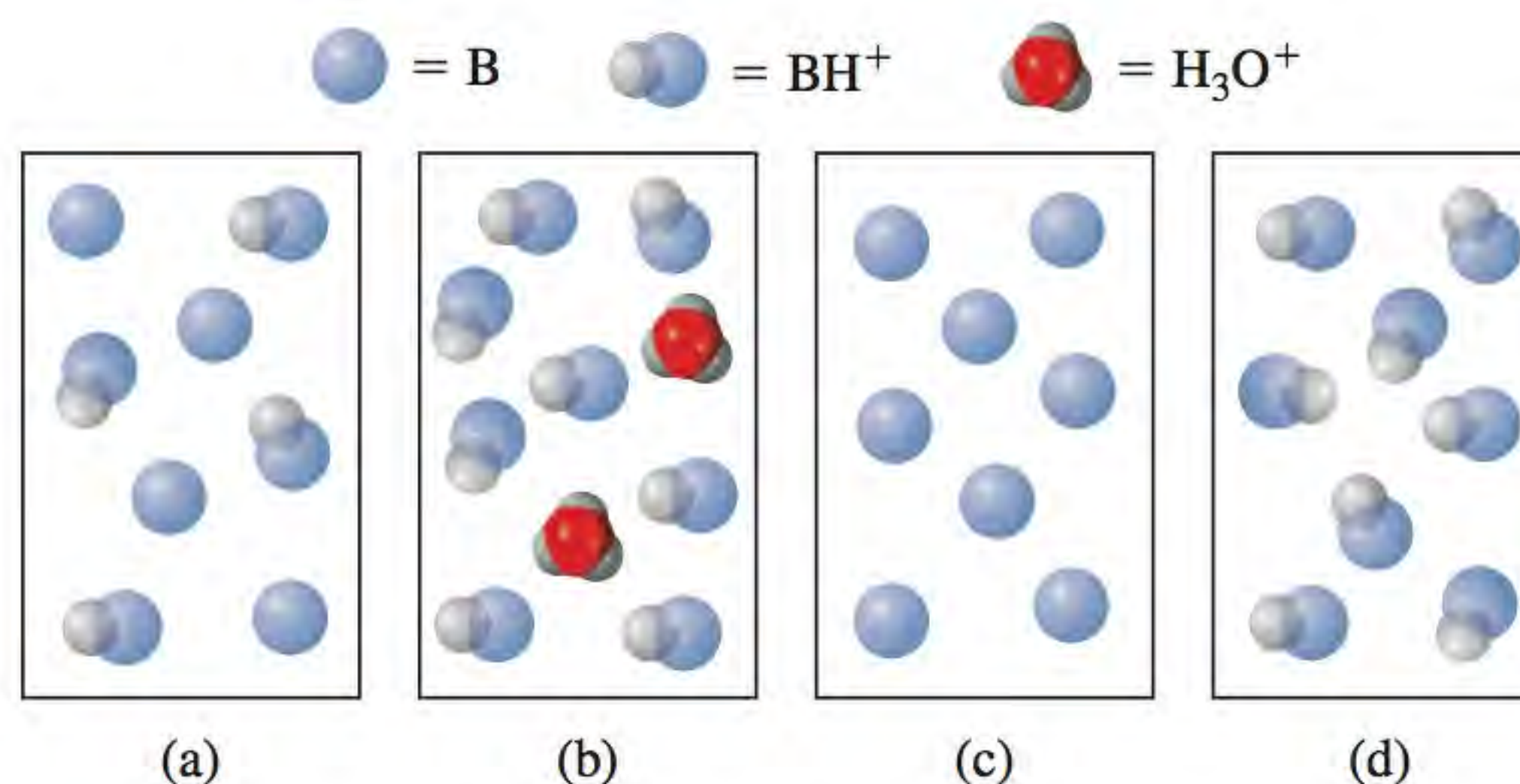
**16.36** Titularam-se 10,0 mL de uma solução de $NH_3$ 0,300 *M* com uma solução de HCl 0,100 *M*. Calcule o pH depois das seguintes adições de solução de HCl: (a) 0,0 mL, (b) 10,0 mL, (c) 20,0 mL, (d) 30,0 mL, (e) 40,0 mL.

**16.37** Os diagramas a seguir representam soluções em diferentes estágios de titulação de um ácido fraco HA com NaOH. Identifique a solução que corresponde (1) ao estado inicial antes da adição de NaOH, (2) a meio caminho do ponto de equivalência, (3) ao ponto de equivalência, (4) além do ponto de equivalência. O pH será maior do que, menor do que ou igual a 7 no ponto de equivalência? As moléculas de água e os íons $Na^+$ foram omitidos para simplificar.

= HA  = $A^-$  = $OH^-$

(a) (b) (c) (d)

**16.38** Os diagramas a seguir representam soluções em diferentes estágios de titulação de uma base fraca B (como $NH_3$) com HCl. Identifique a solução que corresponde (1) ao estado inicial antes da adição de HCl, (2) a meio caminho do ponto de equivalência, (3) ao ponto de equivalência, (4) além do ponto de equivalência. O pH será maior do que, menor do que ou igual a 7 no ponto de equivalência? As moléculas de água e os íons $Cl^-$ foram omitidos para simplificar.

= B  = $BH^+$  = $H_3O^+$

(a) (b) (c) (d)

**16.39** Titula-se uma solução 0,054 *M* de $HNO_2$ com uma solução de KOH. Qual é $[H^+]$ a meio caminho do ponto de equivalência?

**16.40** Um aluno titula um ácido monoprótico desconhecido com uma solução de NaOH em uma bureta. Depois de adicionar 12,35 mL de NaOH, a leitura do pH da solução dava 5,22. O ponto de equivalência é alcançado a 24,70 mL de NaOH. Qual é o $K_a$ do ácido?

## Indicadores ácido-base

### *Questões de revisão*

**16.41** Explique como atua um indicador ácido-base em uma titulação. Quais são os critérios para escolher um indicador para uma dada titulação ácido-base?

**16.42** A quantidade de indicador usada em uma titulação ácido-base deve ser pequena. Por quê?

### *Problemas*

**16.43** Com os dados da Tabela 16.1, especifique que indicador(es) você usaria para as seguintes titulações: (a) HCOOH com NaOH, (b) HCl com KOH, (c) $HNO_3$ com $CH_3NH_2$.

**16.44** Um estudante fez uma titulação ácido-base ao adicionar uma solução de NaOH de uma bureta a um erlenmeyer contendo uma solução de HCl e usou fenolftaleína como indicador. No ponto de equivalência, observou uma cor rosa-avermelhado pálida. Contudo, passados alguns minutos, a solução voltou gradualmente a ficar incolor. O que você acha que aconteceu?

**16.45** A constante de ionização $K_a$ de um indicador HIn é $1,0 \times 10^{-6}$. A cor da forma não ionizada é vermelha e a da forma ionizada é amarela. Qual é a cor deste indicador em uma solução cujo pH é 4,00?

**16.46** O $K_a$ de um indicador é $2{,}0 \times 10^{-6}$. A cor de HIn é verde e a de $In^-$ é vermelho. Algumas gotas de indicador foram adicionadas a uma solução de HCl, que depois foi titulada com uma solução de NaOH. A que valor de pH o indicador mudará de cor?

## Equilíbrios de solubilidade

### *Questões de revisão*

**16.47** Use o $BaSO_4$ para distinguir entre solubilidade, solubilidade molar e produto de solubilidade.

**16.48** Por que em geral não falamos de valores de $K_{ps}$ de compostos iônicos solúveis?

**16.49** Escreva equações balanceadas e expressões do produto de solubilidade dos equilíbrios de solubilidade dos seguintes compostos: (a) CuBr, (b) $ZnC_2O_4$, (c) $Ag_2CrO_4$, (d) $Hg_2Cl_2$, (e) $AuCl_3$, (f) $Mn_3(PO_4)_2$.

**16.50** Escreva a expressão do produto de solubilidade do composto iônico $A_xB_y$.

**16.51** Como prever se haverá a formação de um precipitado quando se misturam duas soluções?

**16.52** O cloreto de prata tem $K_{ps}$ maior do que o carbonato de prata (ver Tabela 16.2). Isso significa que AgCl também tem uma solubilidade molar maior do que $Ag_2CO_3$?

### *Problemas*

**16.53** Calcule a concentração dos íons nas seguintes soluções saturadas: (a) $[I^-]$ em solução de AgI com $[Ag^+] = 9{,}1 \times 10^{-9}$ *M*, (b) $[Al^{3+}]$ em solução de $Al(OH)_3$ com $[OH^-] = 2{,}9 \times 10^{-9}$ *M*.

**16.54** A partir dos valores de solubilidade dados, calcule os produtos de solubilidade dos seguintes compostos: (a) $SrF_2$, $7{,}3 \times 10^{-2}$ g/L, (b) $Ag_3PO_4$, $6{,}7 \times 10^{-3}$ g/L.

**16.55** A solubilidade molar do $MnCO_3$ é $4{,}2 \times 10^{-6}$ *M*. Qual é o $K_{ps}$ deste composto?

**16.56** A solubilidade de um composto iônico MX (massa molar = 346 g) é $4{,}63 \times 10^{-3}$ g/L. Qual é o $K_{ps}$ do composto?

**16.57** A solubilidade de um composto iônico $M_2X_3$ (massa molar = 288 g) é $3{,}6 \times 10^{-17}$ g/L. Qual é o $K_{ps}$ do composto?

**16.58** Use os dados da Tabela 16.2 para calcular a solubilidade molar do $CaF_2$.

**16.59** Qual é o pH de uma solução saturada de hidróxido de zinco?

**16.60** O pH de uma solução saturada de um hidróxido metálico, MOH, é 9,68. Calcule o $K_{ps}$ do composto.

**16.61** $BaCO_3$ precipitará ao adicionar 20,0 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0,10 *M* a 50,0 mL de $Na_2CO_3$ 0,10 *M*?

**16.62** Foram misturados 75 mL de NaF 0,060 *M* com 25 mL de $Sr(NO_3)_2$ 0,15 *M*. Calcule as concentrações de $NO_3^-$, $Na^+$, $Sr^{2+}$ e $F^-$ na solução final. ($K_{ps}$ do $SrF_2 = 2{,}0 \times 10^{-10}$.)

## Precipitação fracionada

### *Problemas*

**16.63** NaI sólido foi lentamente adicionado a uma solução de $Cu^+$ 0,010 *M* e $Ag^+$ 0,010 *M*. (a) Que composto começará a precipitar primeiro? (b) Calcule $[Ag^+]$ quando CuI começar a precipitar. (c) Que porcentagem de $Ag^+$ permanece em solução neste ponto?

**16.64** Calcule a faixa de pH aproximada apropriada para a separação dos íons $Fe^{3+}$ e $Zn^{2+}$ por precipitação de $Fe(OH)_3$ de uma solução que é inicialmente 0,010 *M* tanto em $Fe^{3+}$ como em $Zn^{2+}$. Pressuponha uma precipitação de 99% de $Fe(OH)_3$.

## Efeito do íon comum e solubilidade

### *Questões de revisão*

**16.65** Como o efeito do íon comum influencia os equilíbrios de solubilidade? Use o princípio de Le Châtelier para explicar a diminuição da solubilidade de $CaCO_3$ em uma solução de $Na_2CO_3$.

**16.66** A solubilidade molar do AgCl em $AgNO_3$ $6{,}5 \times 10^{-3}$ *M* é $2{,}5 \times 10^{-8}$ *M*. Para obter $K_{ps}$ a partir destes dados, quais das seguintes hipóteses são razoáveis?

(a) $K_{ps}$ é o mesmo que solubilidade.

(b) O valor do $K_{ps}$ do AgCl é o mesmo em $AgNO_3$ 6,5 $\times 10^{-3}$ *M* e em água pura.

(c) A solubilidade do AgCl é independente da concentração de $AgNO_3$.

(d) A $[Ag^+]$ em solução não varia significativamente com a adição de AgCl a $AgNO_3$ $6{,}5 \times 10^{-3}$ *M*.

(e) A $[Ag^+]$ em solução, depois da adição de AgCl a $AgNO_3$ $6{,}5 \times 10^{-3}$ *M*, é a mesma que seria em água pura.

### *Problemas*

**16.67** Quantos gramas de $CaCO_3$ se dissolverão em $3{,}0 \times 10^2$ mL de $Ca(NO_3)_2$ 0,050 *M*?

**16.68** O produto de solubilidade do $PbBr_2$ é $8{,}9 \times 10^{-6}$. Determine a solubilidade molar (a) em água pura, (b) em uma solução de KBr 0,20 *M*, (c) em uma solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,20 *M*.

**16.69** Calcule a solubilidade molar de AgCl em 1,00 L de solução contendo 10,0 g de $CaCl_2$ dissolvido.

**16.70** Calcule a solubilidade molar de $BaSO_4$ (a) em água, (b) em uma solução contendo íons $SO_4^{2-}$ 1,0 *M*.

## pH e solubilidade

### *Problemas*

**16.71** Quais dos seguintes compostos iônicos serão mais solúveis em solução ácida do que em água? (a) $BaSO_4$, (b) $PbCl_2$, (c) $Fe(OH)_3$, (d) $CaCO_3$.

**16.72** Quais dos seguintes compostos serão mais solúveis em solução ácida do que em água? (a) CuI, (b) $Ag_2SO_4$, (c) $Zn(OH)_2$, (d) $BaC_2O_4$, (e) $Ca_3(PO_4)_2$.

**16.73** Compare a solubilidade molar do $Mg(OH)_2$ em água e em uma solução tamponada a pH 9,0.

**16.74** Calcule a solubilidade molar do $Fe(OH)_2$ em uma solução tamponada a (a) pH 8,00, (b) pH 10,00.

**16.75** O produto de solubilidade do $Mg(OH)_2$ é $1{,}2 \times 10^{-11}$. Qual é a concentração mínima de $OH^-$ que deve ser atingida (por exemplo, adicionando NaOH) para diminuir a concentração de $Mg^{2+}$ em uma solução de $Mg(NO_3)_2$ para um valor inferior a $1{,}0 \times 10^{-10}$ *M*?

**16.76** Calcule se haverá ou não formação de um precipitado ao adicionar 2,00 mL de $NH_3$ 0,60 *M* a 1,0 L de $FeSO_4$ $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M*.

## Solubilidade e equilíbrios de íons complexos

### *Questões de revisão*

**16.77** Explique a formação de complexos na Tabela 16.4 em termos da teoria ácido-base de Lewis.

**16.78** Dê um exemplo do efeito geral da formação de um íon complexo na solubilidade.

### *Problemas*

**16.79** Ao dissolver 2,50 g de $CuSO_4$ em $9{,}0 \times 10^2$ mL de $NH_3$ 0,30 *M*, quais serão as concentrações de $Cu^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e $NH_3$ no equilíbrio?

**16.80** Calcule as concentrações de $Cd^{2+}$, $Cd(CN)_4^{2-}$ e $CN^-$ no equilíbrio ao dissolver 0,50 g de $Cd(NO_3)_2$ em $5{,}0 \times 10^2$ mL de NaCN 0,50 *M*.

**16.81** Se NaOH for adicionado a $Al^{3+}$ 0,010 *M*, qual será a espécie predominante no equilíbrio: $Al(OH)_3$ ou $Al(OH)_4^-$? O pH da solução é 14,00. [$K_f$ do $Al(OH)_4^-$ = $2{,}0 \times 10^{33}$.]

**16.82** Calcule a solubilidade molar de AgI em uma solução de $NH_3$ 1,0 *M*.

**16.83** Os íons $Ag^+$ e $Zn^{2+}$ formam complexos com $NH_3$. Escreva as equações balanceadas das reações. No entanto, $Zn(OH)_2$ é solúvel em NaOH 6 *M* e AgOH não é. Explique.

**16.84** Explique, com equações iônicas balanceadas, por que (a) $CuI_2$ se dissolve em solução de amônia, (b) AgBr se dissolve em solução de NaCN, (c) $HgCl_2$ se dissolve em solução de KCl.

## Análise qualitativa

### *Questões de revisão*

**16.85** Resuma o procedimento geral da análise qualitativa.

**16.86** Dê dois exemplos de íons metálicos em cada grupo (de 1 a 5) no esquema da análise qualitativa.

### *Problemas*

**16.87** Em uma análise do grupo 1, um estudante obteve um precipitado contendo AgCl e $PbCl_2$. Sugira um reagente que o permita separar AgCl (*s*) de $PbCl_2$ (*s*).

**16.88** Em uma análise do grupo 1, um estudante adicionou HCl a uma solução desconhecida para obter $[Cl^-]$ = 0,15 *M*. Precipitou um pouco de $PbCl_2$. Calcule a concentração de $Pb^{2+}$ que permaneceu em solução.

**16.89** Tanto o KCl como o $NH_4Cl$ são sólidos brancos. Sugira um reagente que lhe permita distinguir estes dois compostos.

**16.90** Descreva um teste simples que lhe permita distinguir $AgNO_3$ (*s*) e $Cu(NO_3)_2$ (*s*).

## Problemas adicionais

**16.91** Para constituir um tampão eficaz, as concentrações do ácido e da base conjugada não devem diferir em mais do que um fator de 10, isto é,

$$10 \geq \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \geq 0{,}1$$

(a) Demonstre que o *intervalo do tampão*, ou seja, o intervalo de concentração ao longo do qual o tampão é eficaz, é dado por pH = $pK_a \pm 1$. (b) Calcule o intervalo do pH para os seguintes sistemas tampão: (a) acetato, (b) nitrito, (c) bicarbonato, (d) fosfato.

**16.92** O $pK_a$ do indicador alaranjado de metila é 3,46. Qual é a faixa de pH em que este indicador muda de 90% HIn para 90% $In^-$?

**16.93** A impureza de iodeto em uma amostra de 4,50 g de um nitrato metálico foi precipitada como iodeto de prata. Se forem necessários 5,54 mL de uma solução de $AgNO_3$ 0,186 *M* para a precipitação, calcule a porcentagem em massa de iodeto na amostra.

**16.94** Uma solução tampão de sódio e ácido acético foi preparada adicionando uma solução de HCl 0,020 *M* a 500 mL de $CH_3COONa$ 0,020 *M* e depois diluindo-se a mistura das soluções para 1,0 L. Calcule o volume original da solução de HCl necessária para preparar uma solução tampão de pH 5,00.

**16.95** Desenhe a curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte como a representada na Figura 16.5. Indique no seu gráfico o volume de base usado até o ponto de equivalência e até meio caminho do ponto de equivalência, isto é, o ponto em que metade do ácido foi neutralizado. Mostre como medir o pH da solução no meio caminho do ponto de equivalência. Usando a Equação (16.4), explique como determinar o $pK_a$ do ácido por meio deste processo.

**16.96** Um volume de 200 mL de solução de NaOH foi adicionado a 400 mL de solução de $HNO_2$ 2,00 *M*. O pH da solução final ficou 1,50 unidade acima do da solução ácida original. Calcule a molaridade da solução de NaOH.

**16.97** O $pK_a$ do ácido butírico (HBut) é 4,7. Calcule $K_b$ do íon butirato ($But^-$).

**16.98** Uma solução foi preparada misturando-se $5{,}00 \times 10^2$ mL de NaOH 0,167 *M* com $5{,}00 \times 10^2$ mL de HCOOH 0,100 *M*. Calcule as concentrações de equilíbrio de $H^+$, HCOOH, $HCOO^-$, $OH^-$ e $Na^+$.

**16.99** $Cd(OH)_2$ é um composto insolúvel. Ele dissolve-se em excesso de solução de NaOH. Escreva a equação iônica balanceada para esta reação. Que tipo de reação é esta?

**16.100** Um estudante misturou 50,0 mL de $Ba(OH)_2$ 1,00 *M* com 86,4 mL de $H_2SO_4$ 0,494 *M*. Calcule a massa de $BaSO_4$ formado e o pH da solução mista.

**16.101** Para quais das seguintes reações a constante de equilíbrio é chamada de produto de solubilidade?

(a) $Zn(OH)_2\,(s) + 2OH^-\,(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}\,(aq)$

(b) $3Ca^{2+}\,(aq) + 2PO_4^{3-}\,(aq) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2\,(s)$

(c) $CaCO_3\,(s) + 2H^+\,(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + H_2O\,(l) + CO_2\,(g)$

(d) $PbI_2\,(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(aq) + 2I^-\,(aq)$

**16.102** Uma chaleira de 2,0 L contém 116 g de depósito de calcário ($CaCO_3$). Quantas vezes você teria de encher completamente a chaleira com água destilada para remover todo o depósito?

**16.103** Foram misturados volumes iguais de solução de $AgNO_3$ 0,12 *M* e de $ZnCl_2$ 0,14 *M*. Calcule as concentrações de equilíbrio de $Ag^+$, $Cl^-$, $Zn^{2+}$ e $NO_3^-$.

**16.104** Calcule a solubilidade de $Ag_2CO_3$ (em g/L).

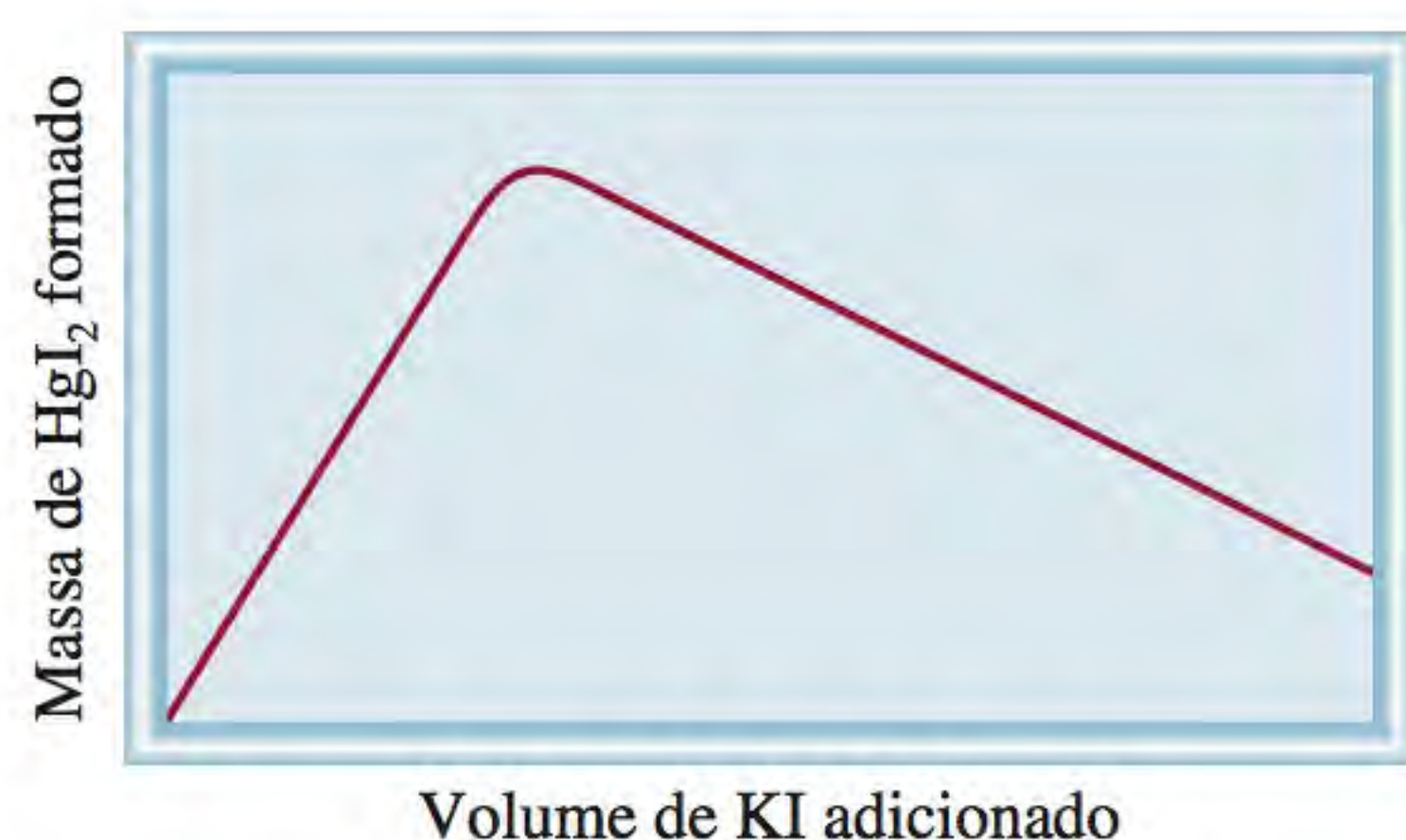
**16.105** Calcule a faixa aproximada de pH apropriada para separar $Mg^{2+}$ e $Zn^{2+}$ pela precipitação de $Zn(OH)_2$ de uma solução que é inicialmente 0,010 *M* em $Mg^{2+}$ e $Zn^{2+}$.

**16.106** Titulou-se um volume de 25,0 mL de HCl 0,100 *M* com uma solução de $CH_3NH_2$ 0,100 *M* adicionada de uma bureta. Calcule os valores de pH da solução (a) depois da adição de 10,0 mL da solução de $CH_3NH_2$, (b) depois da adição de 25,0 mL da solução de $CH_3NH_2$, (c) depois da adição de 35,0 mL da solução de $CH_3NH_2$.

**16.107** A solubilidade molar do $Pb(IO_3)_2$ em uma solução de $NaIO_3$ 0,10 *M* é $2{,}4 \times 10^{-11}$ mol/L. Qual é o $K_{ps}$ do $Pb(IO_3)_2$?

**16.108** Ao adicionar uma solução de KI a uma solução de cloreto de mercúrio(II), forma-se um precipitado [iodeto de mercúrio(II)]. Um estudante representou a massa do precipitado *versus* o volume de solução de KI adicionado e obteve o seguinte gráfico. Explique o aspecto do gráfico.

Massa de $HgI_2$ formado

Volume de KI adicionado

**16.109** O bário é uma substância tóxica que pode danificar seriamente a função cardíaca. Um paciente bebe uma suspensão aquosa de 20 g de $BaSO_4$ para fazer uma radiografia do tubo gastrointestinal. Se esta substância estivesse em equilíbrio com os 5,0 L de sangue no corpo do paciente, qual seria $[Ba^{2+}]$? Suponha que a temperatura é 25°C. Por que não se escolhe $Ba(NO_3)_2$ para este procedimento?

**16.110** O $pK_a$ da fenolftaleína é 9,10. Em que faixa de pH este indicador muda de 95% de HIn para 95% de $In^-$?

**16.111** NaBr sólido foi adicionado lentamente a uma solução de $Cu^+$ 0,010 *M* e $Ag^+$ 0,010 *M*. (a) Que composto começará a precipitar primeiro? (b) Calcule $[Ag^+]$ quando o CuBr começa a precipitar. (c) Que porcentagem de $Ag^+$ fica em solução neste ponto?

**16.112** O ácido cacodílico é $(CH_3)_2AsO_2H$. A sua constante de ionização é $6{,}4 \times 10^{-7}$. (a) Calcule o pH de 50,0 mL de uma solução 0,10 *M* do ácido. (b) Calcule o pH de 25,0 mL de $(CH_3)_2AsO_2Na$ 0,15 *M*. (c) Misture as soluções das partes (a) e (b). Calcule o pH da solução resultante.

**16.113** As técnicas radioquímicas são úteis na previsão do produto de solubilidade de muitos compostos. Em uma experiência, 50,0 mL de uma solução de $AgNO_3$ 0,010 *M* contendo um isótopo de prata com radioatividade de 74,025 contagens por min por mL foram misturados com 100 mL de uma solução de $NaIO_3$ 0,030 *M*. A solução mista foi diluída para 500 mL e filtrada para remover todo o precipitado de $AgIO_3$. Verificou-se que a solução restante tinha uma radioatividade de 44,4 contagens por min por mL. Qual é o $K_{ps}$ do $AgIO_3$?

**16.114** Pode-se determinar a massa molar de um certo carbonato metálico, $MCO_3$, ao adicionar um excesso de ácido HCl para reagir com todo o carbonato e ao fazer uma "titulação retroativa" do ácido que resta com uma solução de NaOH. (a) Escreva equações para estas reações. (b) Em uma certa experiência, 18,68 mL de HCl 5,653 *M* foram adicionados a uma amostra de 3,542 g de $MCO_3$. O excesso de HCl requereu 12,06 mL de NaOH 1,789 *M* para ser neutralizado. Calcule a massa molar de carbonato e identifique *M*.

**16.115** As reações ácido-base geralmente são completas. Confirme esta afirmação calculando a constante de equilíbrio para cada um dos seguintes casos: (a) Um ácido forte reagindo com uma base forte. (b) Um ácido forte reagindo com uma base fraca ($NH_3$). (c) Um ácido fraco ($CH_3COOH$) reagindo com uma base forte. (d) Um ácido fraco ($CH_3COOH$) reagindo com uma base fraca ($NH_3$). (*Sugestão:* ácidos fortes existem como íons $H^+$ e bases fortes existem como íons $OH^-$ em solução. Procure os valores de $K_a$, $K_b$ e $K_w$.)

**16.116** Calcule *x*, o número de moléculas de água no ácido oxálico hidratado, $H_2C_2O_4 \cdot xH_2O$, a partir dos seguintes dados: dissolveram-se 5,00 g do composto até exatamente 250 mL de solução e 25,0 mL desta solução requereram 15,9 mL de solução de NaOH 0,500 *M* para serem neutralizados.

**16.117** Descreva como você prepararia 1 L de um sistema tampão $CH_3COONa$ 0,20 *M* /$CH_3COOH$ 0,20 *M* (a) pela mistura de uma solução de $CH_3COOH$ com uma solução de $CH_3COONa$, (b) pela reação de uma solução de $CH_3COOH$ com uma solução de NaOH e (c) pela reação de uma solução de $CH_3COONa$ com uma solução de HCl.

**16.118** A fenolftaleína é o indicador comum para a titulação de um ácido forte com uma base forte. (a) Se o $pK_a$ da fenolftaleína for 9,10, qual é a razão da forma não ionizada do indicador (incolor) em relação à forma ionizada (rosa avermelhado) a pH 8,00? (b) Se forem usadas 2 gotas de fenolftaleína 0,060 *M* em uma titulação que envolva um volume de 50,0mL, qual será a concentração da forma ionizada a pH 8,00? (Suponha que 1 gota = 0,050 mL.)

**16.119** As pinturas a óleo que contêm compostos de chumbo(II) como constituintes dos seus pigmentos escurecem ao longo dos anos. Sugira uma razão química para a mudança de cor.

**16.120** Que reagentes você empregaria para separar os seguintes pares de íons em solução? (a) $Na^+$ e $Ba^{2+}$, (b) $K^+$ e $Pb^{2+}$, (c) $Zn^{2+}$ e $Hg^{2+}$.

**16.121** Procure os valores de $K_{ps}$ para $BaSO_4$ e $SrSO_4$ na Tabela 16.2. Calcule as concentrações de $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$ e $SO_4^{2-}$ em uma solução saturada em ambos os compostos.

**16.122** Em princípio, podem ser usados os óxidos anfóteros, como $Al_2O_3$ e BeO, para preparar soluções tampão porque eles possuem propriedades tanto ácidas como básicas (ver Seção 15.11). Explique por que estes compostos são pouco úteis como componentes de um tampão.

**16.123** $CaSO_4$ ($K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$) tem $K_{ps}$ maior do que $Ag_2SO_4$ ($K_{ps} = 1,4 \times 10^{-5}$). Pode-se dizer que $CaSO_4$ também tem maior solubilidade (g/L)?

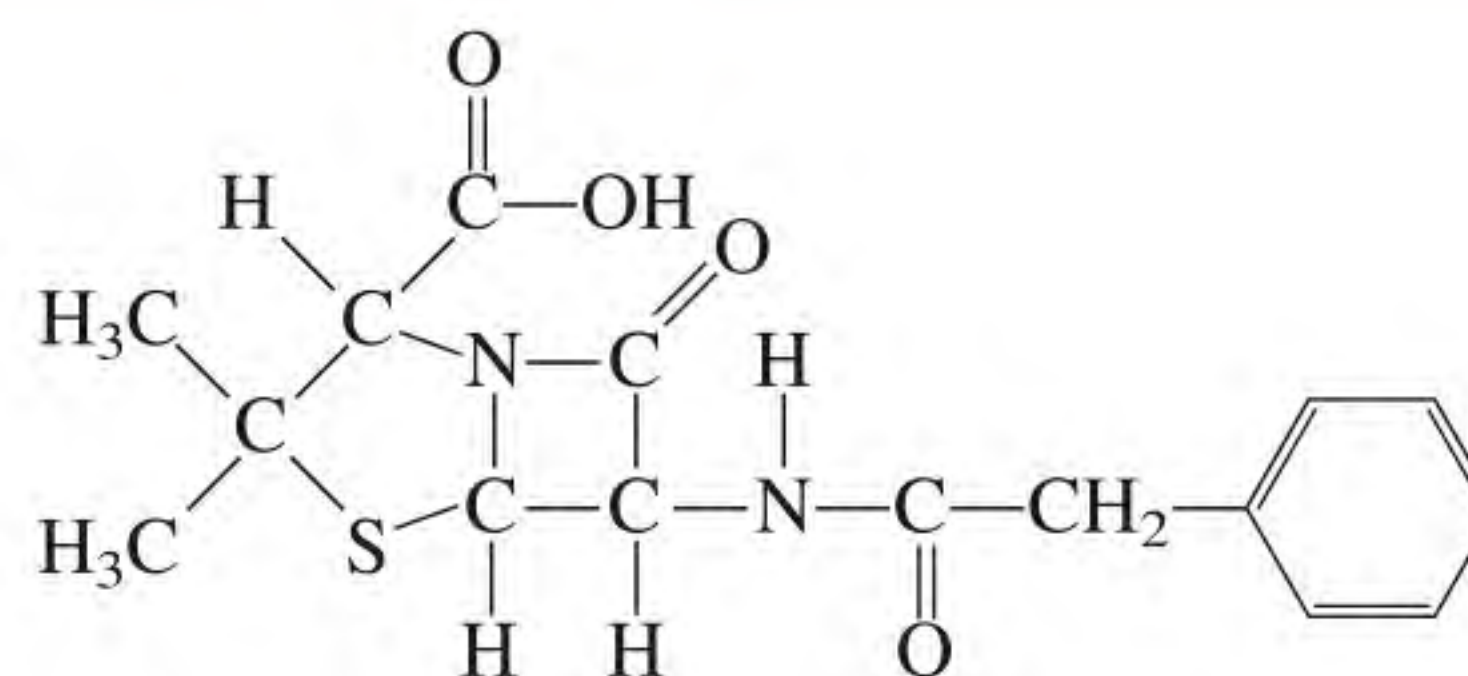
**16.124** Quando se junta suco de limão ao chá, a sua cor torna-se mais clara. Em parte, a mudança de cor deve-se à diluição, mas a principal razão para essa mudança é uma reação ácido-base. Qual é a reação? (*Sugestão:* o chá contém "polifenóis" que são ácidos fracos e o suco de limão contém ácido cítrico.)

**16.125** Quantos mililitros de NaOH 1,0 *M* devem ser adicionados a 200 mL de $NaH_2PO_4$ 0,10 *M* para preparar uma solução tampão com pH 7,50?

**16.126** A concentração máxima de íons $Pb^{2+}$ permitida em água potável é 0,05 ppm (isto é, 0,05 g de $Pb^{2+}$ em um milhão de gramas de água). Esta norma será excedida se uma fonte de água subterrânea estiver em equilíbrio com o mineral anglesita, $PbSO_4$ ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-8}$)?

**16.127** A penicilina G (ácido benzilpenicilínico), um dos antibióticos mais comuns, que tem a estrutura representada a seguir:

é um ácido monoprótico fraco:

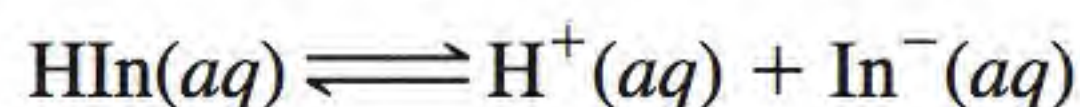
$$HP \rightleftharpoons H^+ + P^- \qquad K_a = 1,64 \times 10^{-3}$$

onde HP representa o ácido e $P^-$ a base conjugada. A penicilina G é produzida pelos bolores que crescem em tanques de fermentação a 25°C e em uma faixa de pH de 4,5 a 5,0. A forma natural deste antibiótico é obtida pela extração do caldo de fermentação com um solvente orgânico em que o ácido é solúvel. (a) Identifique o átomo de hidrogênio ácido. (b) Em uma etapa da purificação, o extrato orgânico da penicilina G natural é tratado com uma solução tampão a pH = 6,50. Qual é a razão da base conjugada da penicilina G em relação ao ácido nesse pH? Você esperaria que a base conjugada fosse mais solúvel em água do que o ácido? (c) A penicilina G não é apropriada para administração oral, mas o sal de sódio (NaP) sim, por ser solúvel. Calcule o pH de uma solução de NaP 0,12 *M* que se forma ao se dissolver uma pastilha que contém o sal em um copo de água.

**16.128** Qual das seguintes soluções tem a mais elevada $[H^+]$? (a) HF 0,10 *M*, (b) HF 0,10 *M* em NaF 0,10 *M*, (c) HF 0,10 *M* em $SbF_5$ 0,10 *M*. (*Sugestão:* $SbF_5$ reage com $F^-$ para formar o íon complexo $SbF_6^-$.)

**16.129** As curvas de distribuição mostram como as frações do ácido não ionizado e da sua base conjugada variam em função do pH do meio. Desenhe curvas de distribuição do $CH_3COOH$ e da sua base conjugada $CH_3COO^-$ em solução. O seu gráfico deve apresentar a fração no eixo *y* e o pH no eixo *x*. Quais são as frações e o pH no ponto onde estas duas curvas se intersectam?

**16.130** A água contendo os íons $Ca^{2+}$ e $Mg^{2+}$ é chamada de *água dura* e é imprópria para algumas aplicações domésticas e industriais porque estes íons reagem com o sabão formando sais insolúveis ou coágulos. Um modo de remover os íons $Ca^{2+}$ da água dura é adicionar soda de lavagem ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). (a) A solubilidade molar do $CaCO_3$ é $9,3 \times 10^{-5}$ *M*. Qual é a sua solubilidade molar em uma solução de $Na_2CO_3$ 0,050 *M*? (b) Por que os íons $Mg^{2+}$ não são removidos por este processo? (c) Os íons $Mg^{2+}$ são removidos como $Mg(OH)_2$ pela adição de cal apagada [$Ca(OH)_2$] à água para produzir uma solução saturada. Calcule o pH de uma solução saturada de $Ca(OH)_2$. (d) Qual é a concentração de íons $Mg^{2+}$ a este pH? (e) Em geral, qual dos íons ($Ca^{2+}$ ou $Mg^{2+}$) você removeria primeiro? Por quê?

**16.131** Considere a ionização do seguinte indicador ácido-base:

$$HIn(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + In^-(aq)$$

O indicador muda de cor de acordo com as razões das concentrações do ácido em relação à sua base conjugada conforme descrito na página 742. Mostre que a faixa de pH em que o indicador muda da cor ácida para a cor básica é pH = p$K_a$ ± 1, onde $K_a$ é a constante de ionização do ácido.

**16.132** As proteínas são constituídas por aminoácidos. Estes compostos contêm pelo menos um grupo amina (—$NH_2$) e um grupo carboxila (—COOH). Considere a glicina ($NH_2CH_2COOH$). A glicina pode estar em uma de três formas, dependendo do pH da solução:

Completamente protonada: $\overset{+}{N}H_3$—$CH_2$—COOH

Íon dipolar: $\overset{+}{N}H_3$—$CH_2$—$COO^-$

Completamente ionizada: $NH_2$—$CH_2$—$COO^-$

Preveja a forma predominante da glicina a pH 1,0; 7,0 e 12,0. O p$K_a$ do grupo carboxila é 2,3 e o do grupo amônio (—$NH_3^+$) é 9,6.

**16.133** (a) Descreva como você determinaria o p$K_b$ da base da Figura 16.6. (b) Deduza uma equação análoga à de Henderson-Hasselbalch que relacione o pOH com o p$K_b$ de uma base fraca B e do seu ácido conjugado $HB^+$. Desenhe uma curva de titulação que mostre a variação do pOH da solução da base *versus* o volume de um ácido forte adicionado de uma bureta. Descreva como você determinaria o p$K_b$ a partir desta curva. (*Sugestão:* p$K_b$ = −log $K_b$.)

**16.134** Titularam-se 25,0 mL de uma solução de HF 0,20 *M* com uma solução de NaOH 0,20 *M*. Calcule o volume da solução de NaOH adicionada quando o pH da solução é (a) 2,85, (b) 3,15, (c) 11,89. Ignore a hidrólise do sal.

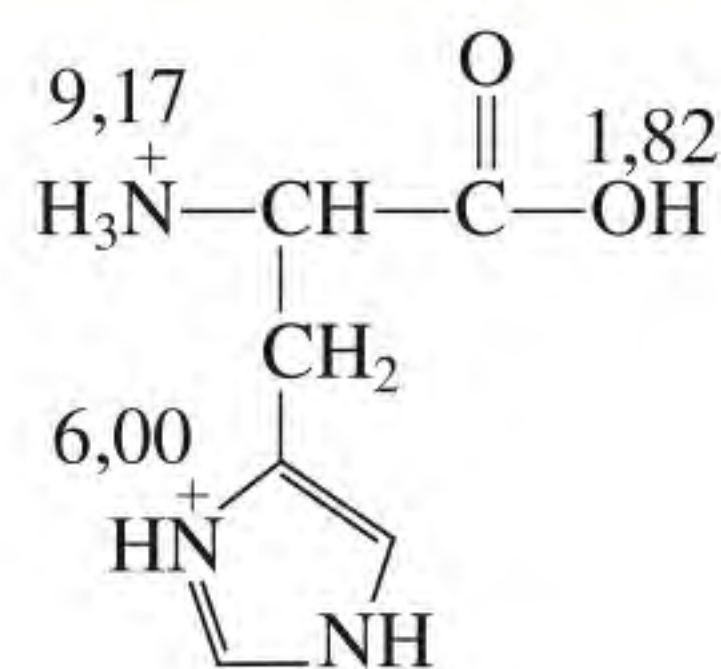
**16.135** Desenhe curvas de distribução para uma solução aquosa de ácido carbônico. O seu gráfico deve mostrar as frações das espécies presentes no eixo *y* e o pH no eixo *x*. Note que a qualquer pH, apenas duas das três espécies ($H_2CO_3$, $HCO_3^-$ e $CO_3^{2-}$) estão presentes em concentrações apreciáveis. Use os valores de p$K_a$ da Tabela 15.5.

**16.136** Uma das formas de distinguir uma solução tampão com uma solução ácida é por diluição. (a) Considere uma solução tampão de $CH_3COOH$ 0,500 *M* e $CH_3COONa$ 0,500 *M*. Calcule o seu pH e o pH depois de ter sido diluída 10 vezes. (b) Compare o resultado de (a) com o pH de uma solução de $CH_3COOH$ 0,500 *M* antes e depois de ter sido diluída 10 vezes.

**16.137** A histidina é um dos 20 aminoácidos encontrados nas proteínas. Apresenta-se a seguir uma molécula de histidina completamente protonada onde os números representam os valores de p$K_a$ dos grupos ácidos.

9,17 $H_3\overset{+}{N}$—CH—C(=O)—OH 1,82

| $CH_2$

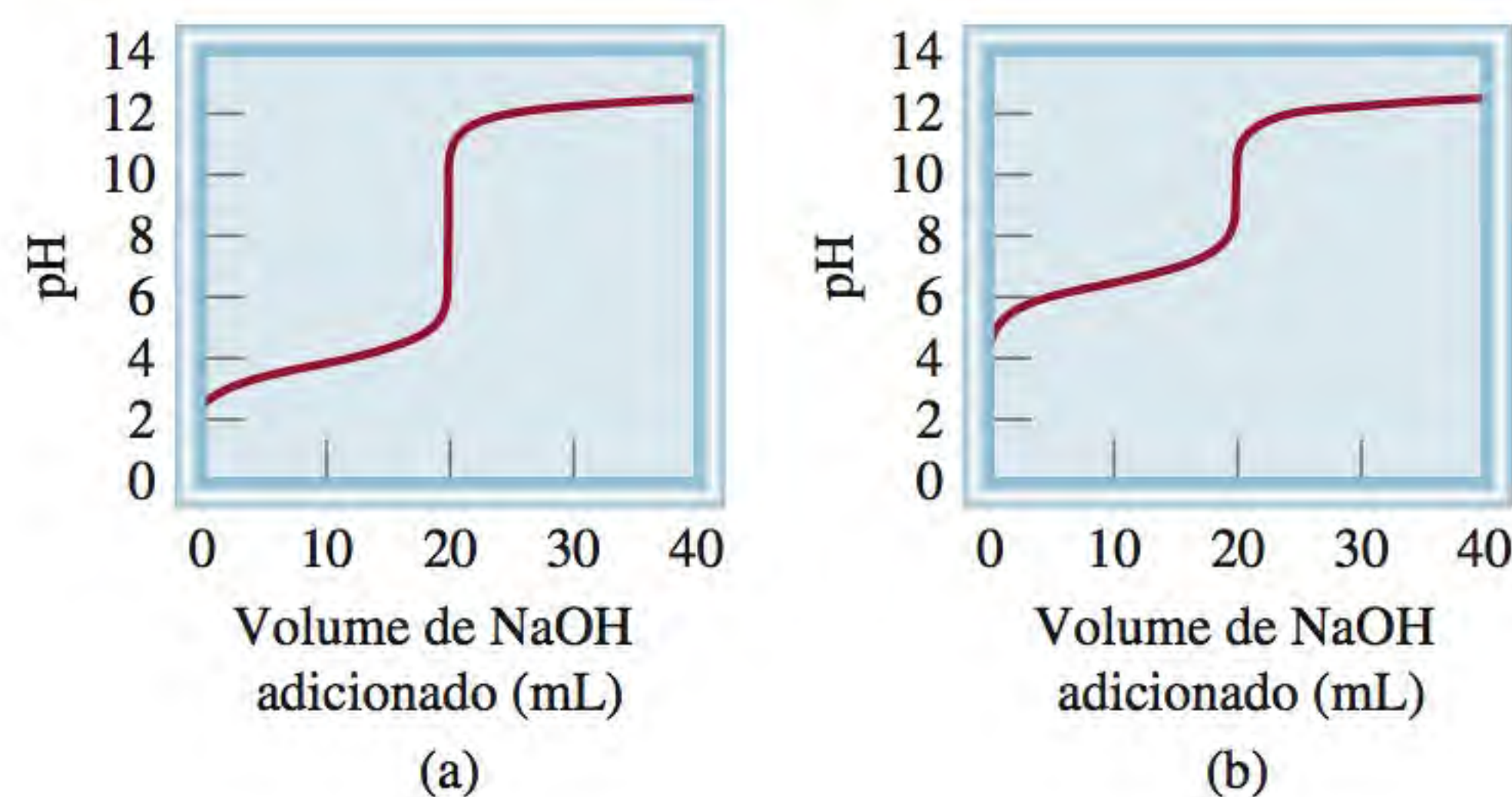
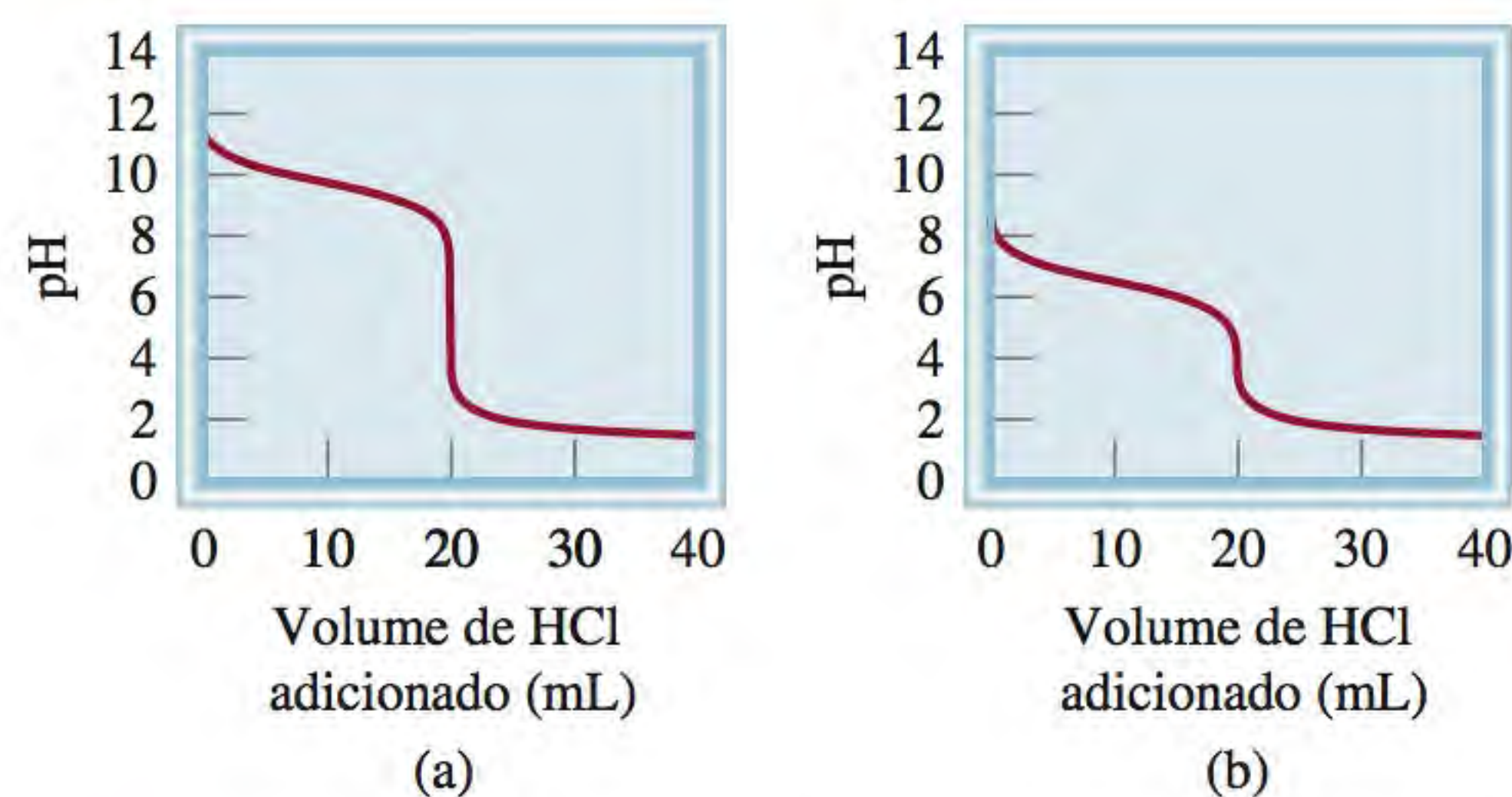
6,00 $H\overset{+}{N}$ (anel imidazol) NH

(a) Mostre a ionização da histidina na solução. (*Sugestão:* o íon $H^+$ surgirá primeiro a partir do grupo ácido mais forte e será seguido pelo segundo grupo ácido mais forte e assim por diante.) (b) Um íon de dipolo é um íon no qual as espécies têm igual número de cargas positivas e negativas. Identifique o íon de dipolo em (a). (c) O pH no qual o íon predomina é designado por ponto isoelétrico, representado por p*I*. O ponto isoelétrico representa os valores médios de p$K_a$ que antecipam e se seguem à formação do íon de dipolo. Calcule o p*I* da histidina. (d) O grupo histidina desempenha um papel importante no tamponamento do sangue (ver *Química em Ação* na página 734). Qual dos pares conjugados ácido-base apresentados em (a) é responsável por esta ação?

**16.138** Uma amostra com 0,96 L de HCl a 372 mmHg e a 22°C foi borbulhada em 0,034 L de $NH_3$ 0,57 *M*. Qual é o pH da solução resultante? Pressuponha que o volume da solução se mantém constante e que o HCl se dissolve totalmente na solução.

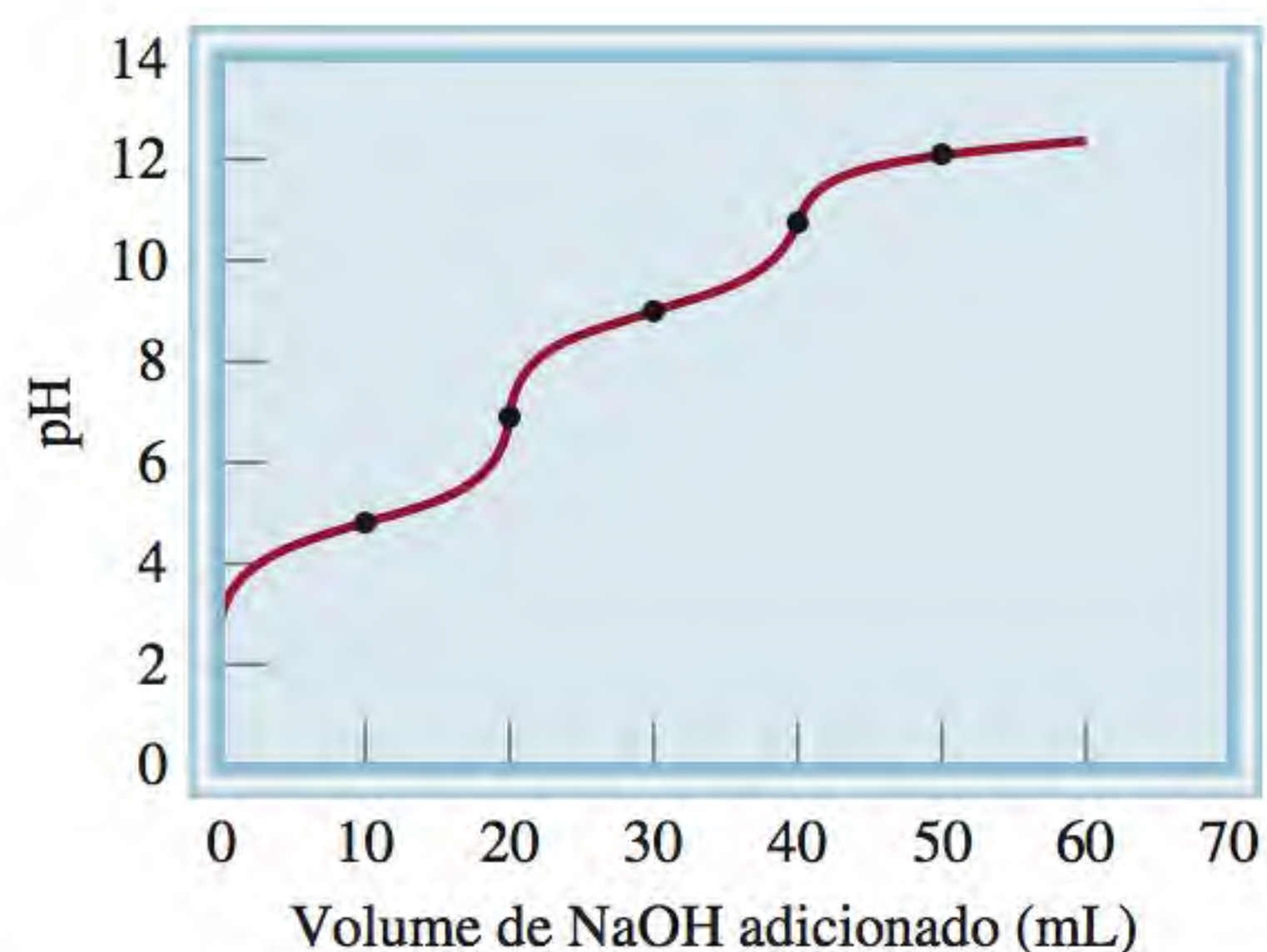
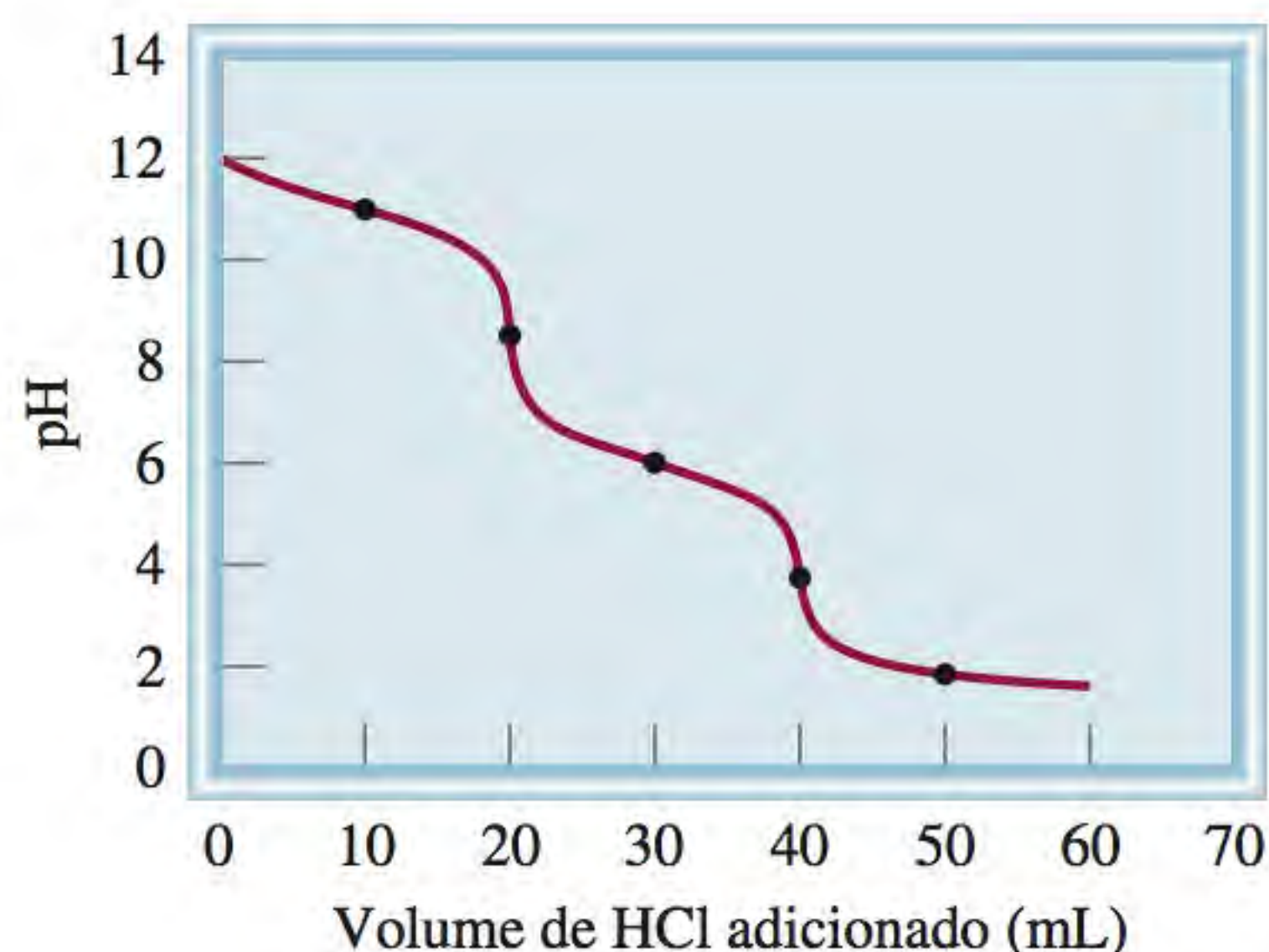
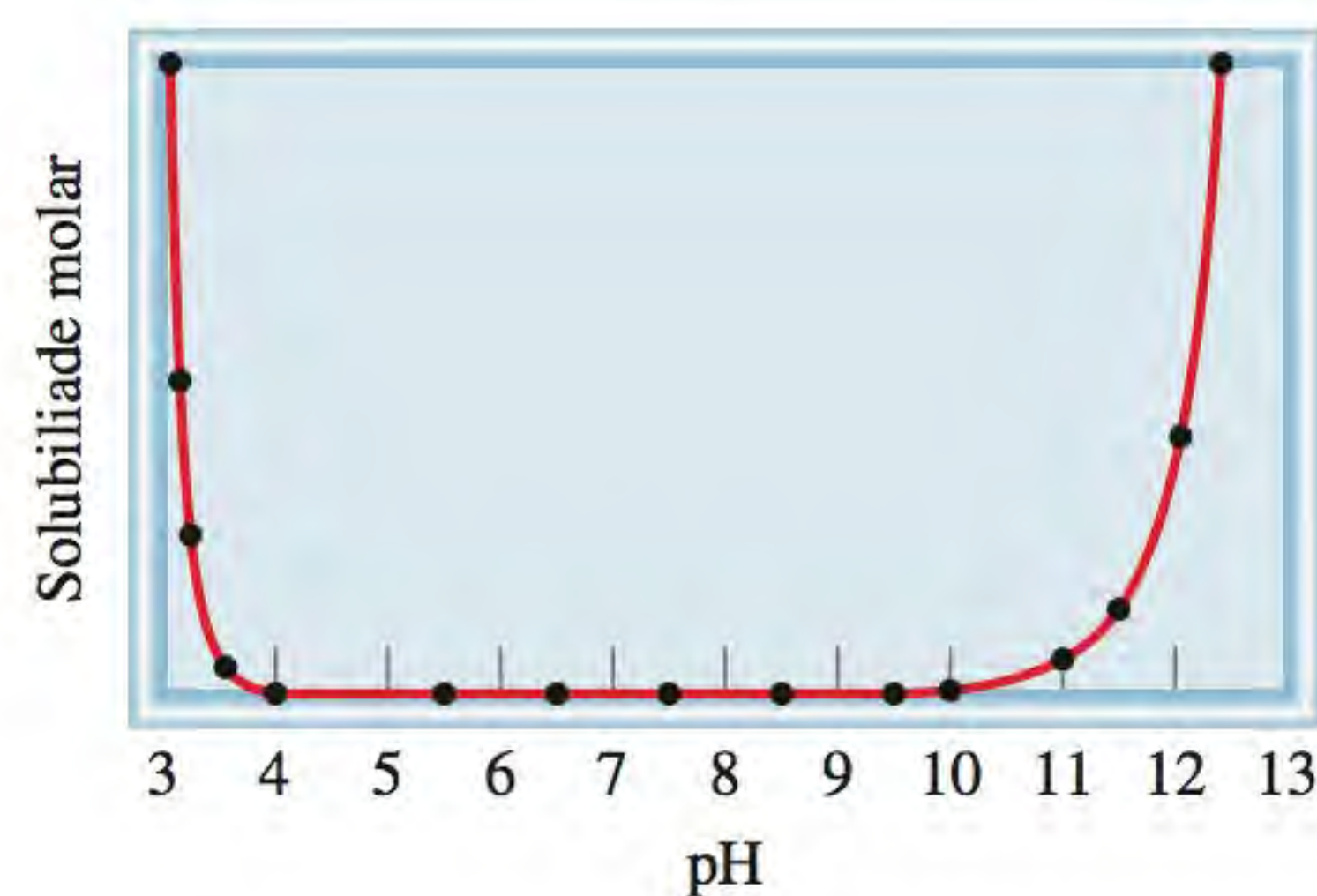
**16.139** (a) Pressupondo a dissociação completa e que não há formação de pares de íons, calcule o ponto de congelamento de uma solução de NaI 0,50 *m*. (b) Qual é o ponto de congelamento depois da adição de $HgI_2$, um composto insolúvel, à solução suficiente para reagir com todos os íons livres $I^-$ na solução? Pressuponha que o volume se mantém constante.

**16.140** Calcule a massa máxima (em gramas) de cada um dos seguintes sais solúveis que podem ser adicionados a 200 mL de $MgCl_2$ 0,100 *M* sem provocar a formação de um precipitado: (a) $Na_2CO_3$, (b) $AgNO_3$, (c) KOH. Pressuponha que o volume se mantém constante.

**16.141** Tratou-se 1,0 L de uma solução saturada de carbonato de prata a 5°C com ácido clorídrico suficiente para decompor o composto. O dióxido de carbono gerado foi recolhido em um frasco de 19 mL e exerce uma pressão de 114 mmHg a 25°C. Qual é o $K_{ps}$ do $Ag_2CO_3$ a 5°C?

**16.142** As duas curvas mostradas no diagrama a seguir representam a titulação de dois ácidos fracos de mesma concentração com uma base forte, por exemplo, NaOH. Use três observações para determinar qual dos dois ácidos é o mais forte.

16.143 As duas curvas mostradas no diagrama a seguir representam a titulação de duas bases fracas de mesma concentração com um ácido forte, por exemplo, HCl. Use três observações para determinar qual das duas bases é a mais forte.

16.144 Misturou-se 100mL de uma solução de $CuSO_4$ 0,100 *M* com 100 mL de uma solução de $Ba(OH)_2$ 0,100 *M*. Calcule as concentrações dos íons na mistura de soluções.

## Interpretação, modelagem & estimativa

16.145 A curva de titulação mostrada a seguir representa a titulação de um ácido diprótico fraco ($H_2A$) em função de NaOH. Identifique as principais espécies presentes nos pontos assinalados e estime os valores de $pK_{a_1}$ e de $pK_{a_2}$ do ácido.

16.146 A curva de titulação mostrada a seguir representa a titulação de um ácido dibásico fraco (por exemplo, um composto que contenha dois grupos —$NH_2$) em função de HCl. Identifique as principais espécies presentes nos pontos assinalados e estime os valores de $pK_{b_1}$ e de $pK_{b_2}$ da base.

16.147 Use as equações apropriadas para justificar a solubilidade do hidróxido de alumínio anfótero [$Al(OH)_3$)] com pH reduzido e elevado.

16.148 A partir da Tabela 16.2, constatamos que o brometo de prata (AgBr) tem um produto de solubilidade superior ao do hidróxido de ferro(II) [$Fe(OH)_2$]. Isto significa que o AgBr é mais solúvel do que o $Fe(OH)_2$?

16.149 A aspirina é um ácido fraco com $pK_a = 3,5$. Qual é a razão da aspirina neutra (protonada) em relação à aspirina desprotonada nos seguintes fluidos corporais: (a) saliva, (b) suco gástrico no estômago e (c) sangue?

## Respostas dos exercícios

**16.1** 4,01; 2,15. **16.2** (a) e (c). **16.3** 9,17; 9,20. **16.4** Pese $Na_2CO_3$ e $NaHCO_3$ na razão molar de 0,60 para 1,0. Dissolva em água suficiente para perfazer 1L de solução. **16.5** (a) 2,19, (b) 3,95, (c) 8,02, (d) 11,39. **16.6** 5,92. **16.7** (a) Azul de bromofenol, alaranjado de metila, vermelho de metila e azul de clorofenol; (b) todos exceto azul de timol, azul de bromofenol e alaranjado de metila; (c) vermelho de cresol e fenolftaleína. **16.8** $2{,}0 \times 10^{-14}$. **16.9** $1{,}9 \times 10^{-3}$ g/L. **16.10** Não. **16.11** (a) $> 1{,}6 \times 10^{-9}\ M$, (b) $> 2{,}6 \times 10^{-6}\ M$. **16.12** (a) $1{,}7 \times 10^{-4}$ g/L, (b) $1{,}4 \times 10^{-7}$ g/L. **16.13** (a) Mais solúvel em solução ácida, (b) mais solúvel em solução ácida, (c) aproximadamente igual. **16.14** Será formado um precipitado de $Zn(OH)_2$. **16.15** $[Cu^{2+}] = 1{,}2 \times 10^{-13}\ M$, $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0{,}017\ M$, $[NH_3] = 0{,}23\ M$. **16.16** $3{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L.

MISTÉRIO QUÍMICO

## Um ovo cozido

A maioria de nós já comeu ovos cozidos. São fáceis de cozinhar e nutritivos. Mas qual foi a última vez que você pensou no processo de cozinhar um ovo ou olhou cuidadosamente para um ovo cozido? Muitas transformações químicas e físicas interessantes ocorrem enquanto um ovo cozinha.

Um ovo de galinha é um sistema bioquímico complicado, mas vamos nos concentrar aqui nas três partes mais importantes que vemos quando abrimos um ovo: a casca, a clara do ovo, ou *albumina*, e a gema. A casca protege os componentes internos do exterior, mas contém muitos poros microscópicos através dos quais pode passar o ar. A albumina é cerca de 88% de água e 12% proteína. A gema contém 50% de água, 34% de gordura, 16% de proteína e uma pequena quantidade de ferro na forma de íons $Fe^{2+}$.

As proteínas são polímeros formados por aminoácidos. Em solução, cada cadeia longa de uma molécula de proteína enrola-se de modo que as partes hidrofóbicas da molécula estão enterradas no interior e as partes hidrofílicas estão no exterior, em contato com a solução. Este é o estado estável ou *nativo* de uma proteína que a permite realizar funções fisiológicas normais. O calor provoca o desenrolamento das moléculas de proteína, ou a sua desnaturação. Substâncias químicas, como os ácidos e sais (NaCl), também podem desnaturar as proteínas. Para evitar o contato com a água, as partes hidrofóbicas das proteínas desnaturadas agrupam-se ou coagulam formando um sólido semirrígido opaco branco. O aquecimento também decompõe algumas proteínas, de modo que o enxofre que elas contêm se combina com o hidrogênio para formar sulfeto de hidrogênio ($H_2S$), um gás de cheiro desagradável que algumas vezes se detecta quando se parte a casca de um ovo cozido.

A foto a seguir mostra um ovo que foi fervido por cerca de 12 minutos e outro que cozinhou demais. Note que o exterior da gema que cozinhou demais é verde.

Qual é a base química das transformações observadas quando se cozinha um ovo?

## Questões químicas

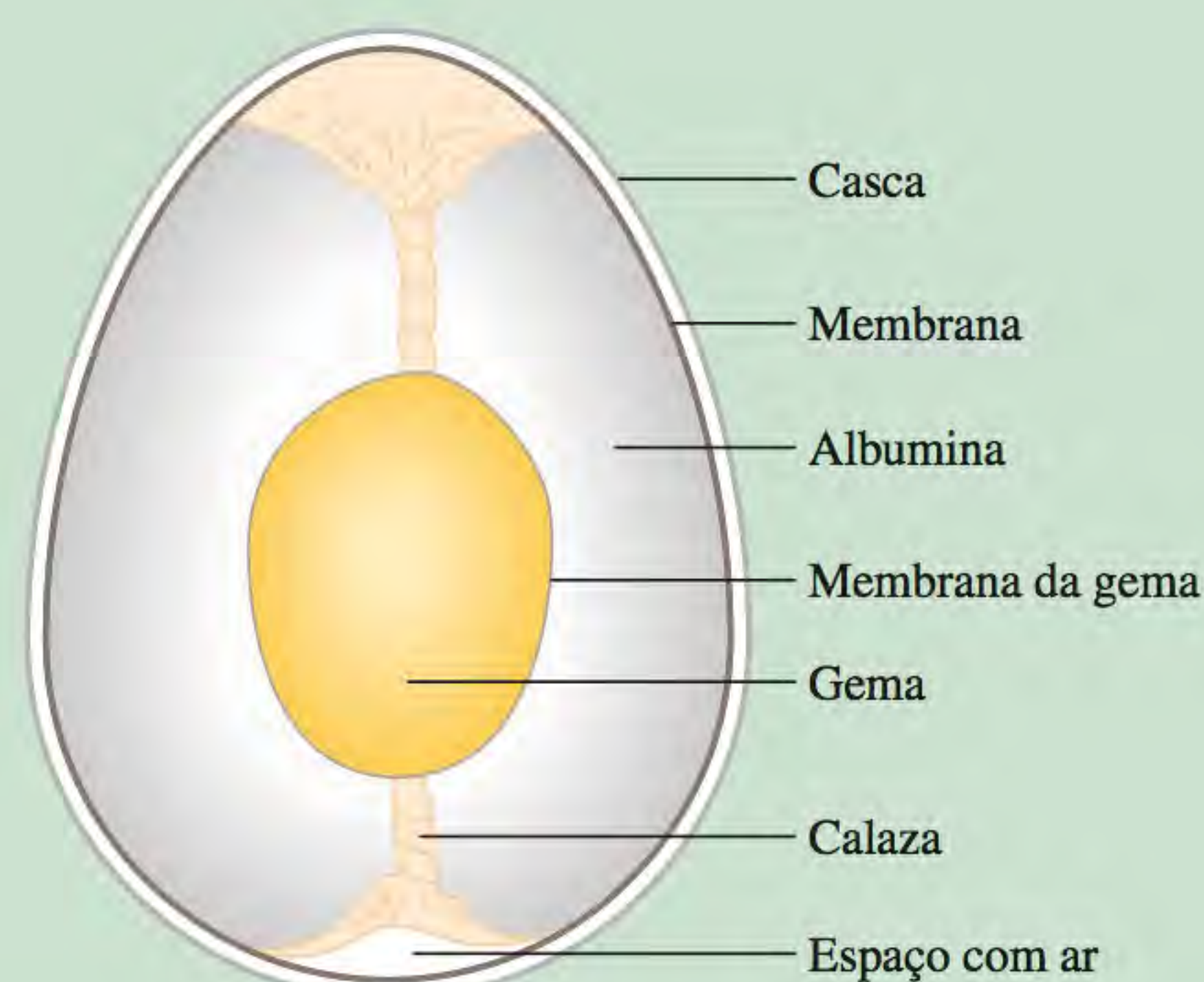
1. Um problema frequentemente encontrado com ovos cozidos é que as cascas se racham em água. O processo recomendado para cozinhar ovos é colocar os ovos em água fria e depois levar a água à fervura. O que faz as cascas racharem neste caso? Como picar a casca com uma agulha impede as cascas de rachar? Um modo menos satisfatório de cozinhar ovos é colocar ovos à temperatura ambiente ou ovos frios



Diagrama esquemático de um ovo. As calazas são cordões que agarram a gema à casca e a mantém centralizada.

da geladeira em água fervendo. Que mecanismo adicional pode fazer as cascas racharem?

2. Quando uma casca de ovo racha durante o cozimento, um pouco da clara de ovo escapa para a água quente formando "correntes" disformes. Um cozinheiro experiente adiciona sal ou vinagre à água antes de aquecer os ovos para minimizar a formação das correntes. Explique o fundamento químico desta ação.
3. Identifique a substância verde da camada exterior da gema de um ovo cozido demais e escreva uma equação que represente a sua formação. A "gema verde" pode ser eliminada ou minimizada se o ovo cozido demais for lavado com água fria imediatamente depois de ter sido tirado da água fervente. Como esta ação remove a substância verde?
4. O modo de distinguir um ovo cru de um ovo cozido, sem partir as cascas, é rodar os ovos. Como este método funciona?

Um ovo cozido durante 12 minutos (esquerda) e um ovo cozido demais (direita).

Sulfeto de ferro(II).

# 17 Entropia, energia livre e equilíbrio

As leis da termodinâmica estabelecem o limite máximo para a quantidade de calor que pode ser convertida em trabalho, como no caso do motor de combustão interna de um automóvel.



## Neste capítulo

- Este capítulo começa com a análise das três leis da termodinâmica e da natureza dos processos espontâneos. (**17.1** e **17.2**)
- Veremos posteriormente que a entropia é a função termodinâmica que prevê a espontaneidade de uma reação. Em nível molecular, a entropia de um sistema pode em princípio ser calculada a partir do número de microestados associados com o sistema. Constatamos que, na prática, a entropia é determinada por métodos calorimétricos e que os valores de entropia padrão de muitas substâncias são conhecidos. (**17.3**)
- A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia do universo aumenta em um processo espontâneo e permanece inalterada em um processo de equilíbrio. Vamos aprender formas de calcular a variação de entropia de um sistema e de sua vizinhança, que em conjunto são responsáveis pela alteração da entropia do universo. Discutiremos também a terceira lei da termodinâmica, que permite determinar o valor absoluto de entropia de uma substância. (**17.4**)
- Vamos ver que uma nova função termodinâmica, chamada de energia livre de Gibbs, é necessária para se ter o foco no sistema. A alteração da energia livre de Gibbs pode ser usada para prever a espontaneidade e o equilíbrio. Para as alterações efetuadas sob condições padrão, a alteração na energia livre de Gibbs está relacionada com a constante de equilíbrio de uma reação. (**17.5** e **17.6**)
- Concluímos o capítulo com a análise de como a termodinâmica se aplica aos sistemas vivos. Veremos que o princípio de reações acopladas desempenha um papel fundamental em muitos processos biológicos. (**17.7**)

A termodinâmica é uma disciplina científica vasta e de grande impacto que lida com a interconversão de calor e outras formas de energia. A termodinâmica permite utilizar informações obtidas a partir de experiências sobre um sistema e tirar conclusões acerca de outros aspectos desse mesmo sistema sem a necessidade de realizar mais experiências. Por exemplo, no Capítulo 6 vimos que é possível calcular a entalpia de reação a partir das entalpias padrão de formação das moléculas dos reagentes e produtos. Este capítulo introduz a segunda lei da termodinâmica e a função energia livre de Gibbs (discutindo sua relação com o equilíbrio químico).

## 17.1 As três leis da termodinâmica

No Capítulo 6 vimos a primeira das três leis da termodinâmica, a qual diz que a energia pode ser convertida de uma forma para outra, mas não pode ser criada ou destruída. Uma medida destas variações é a quantidade de calor liberada ou absorvida por um sistema durante um processo à pressão constante, que os químicos definem como uma variação de entalpia ($\Delta H$).

A segunda lei da termodinâmica explica por que os processos químicos tendem a favorecer uma dada direção. A terceira lei é uma extensão da segunda lei e será examinada sucintamente na Seção 17.4.

## 17.2 Processos espontâneos

Um dos principais objetivos do estudo da termodinâmica, no que diz respeito à química, é ser capaz de prever se uma reação ocorrerá ou não quando se juntam os reagentes sob um conjunto específico de condições (por exemplo, a uma determinada temperatura, pressão e concentração). Este conhecimento é importante se estivermos sintetizando compostos em um laboratório de pesquisa, fabricando produtos químicos em escala industrial ou tentando compreender os intricados processos biológicos em uma célula. Uma reação que *ocorre* sob um dado conjunto de condições é chamada de *espontânea*. Se a reação não ocorre nas condições especificadas, diz-se que ela é não espontânea. Observamos diariamente processos físicos e químicos espontâneos, por exemplo:

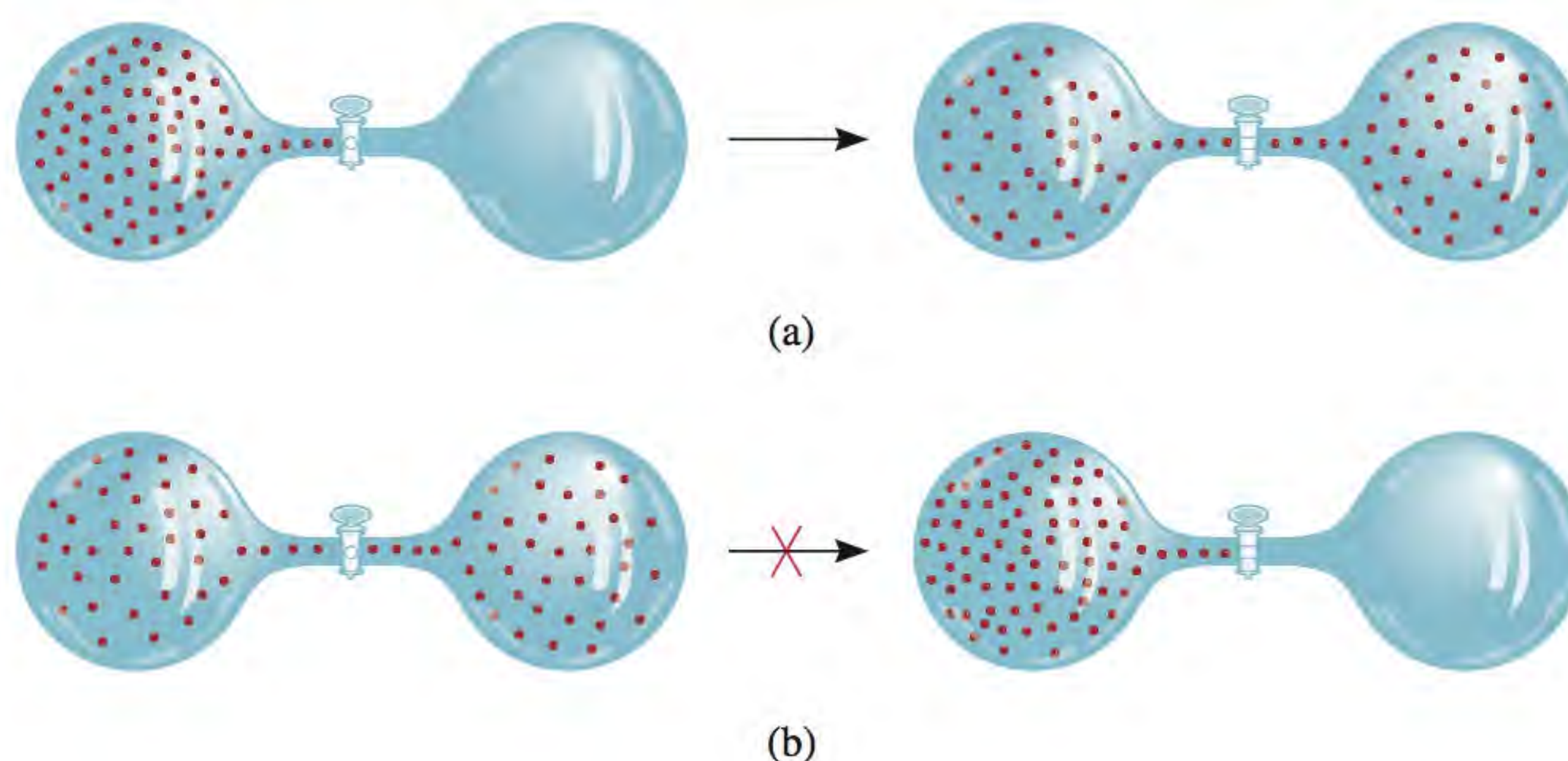
**Uma reação espontânea não significa necessariamente uma reação instantânea.**

- Uma queda de água sempre corre encosta abaixo, nunca encosta acima, espontaneamente.
- Um torrão de açúcar dissolve-se espontaneamente em uma xícara de café, mas o açúcar dissolvido não reaparece espontaneamente na forma original.
- A água solidifica espontaneamente abaixo de 0°C e o gelo funde espontaneamente acima de 0°C (a 1 atm).
- O calor flui de um objeto mais quente para outro mais frio, mas o inverso nunca acontece espontaneamente.
- A expansão de um gás para dentro de um balão sob vácuo é um processo espontâneo [Figura 17.1(a)]. O processo inverso, isto é, a acumulação de todas as moléculas em um único balão, não é espontâneo [Figura 17.1(b)].
- Um pedaço de sódio metálico reage violentamente com a água para formar hidróxido de sódio e hidrogênio gasoso. No entanto, o hidrogênio gasoso não reage com o hidróxido de sódio para formar água e sódio.
- O ferro exposto à água e ao oxigênio forma ferrugem, mas a ferrugem não se transforma espontaneamente em ferro.

Um processo espontâneo e um não espontâneo.

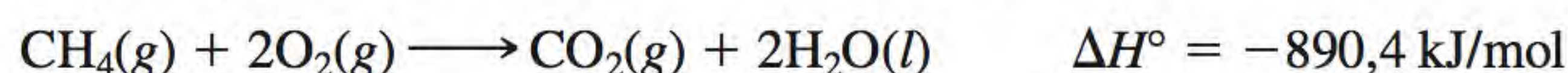
**Figura 17.1** (a) Um processo espontâneo. Depois de a válvula ser aberta, as moléculas distribuem-se uniformemente entre os dois balões. (b) Um processo não espontâneo. Depois de a válvula ser aberta, as moléculas reúnem-se preferencialmente em um dos balões.

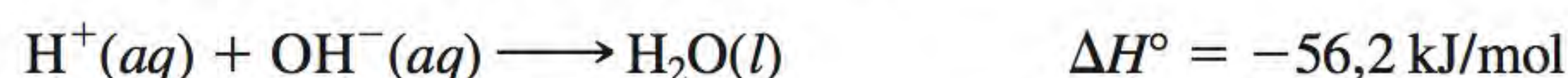
(a)

(b)

Estes exemplos mostram que processos que acontecem espontaneamente em uma direção não podem, sob às mesmas condições, ocorrer espontaneamente na direção oposta.

Se supusermos que um processo espontâneo ocorre de modo a diminuir a energia de um sistema, podemos explicar por que uma bola rola ladeira abaixo e por que as molas de um relógio se desenrolam. De modo semelhante, inúmeras reações químicas exotérmicas são espontâneas. Um exemplo é a combustão do metano:

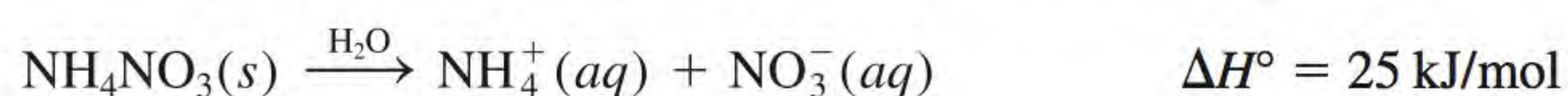
**Devido à barreira de energia de ativação, é necessário fornecer energia para iniciar esta reação.**

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -890{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Outro exemplo é a reação de neutralização ácido-base:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -56{,}2\ \text{kJ/mol}$$

Mas considere uma transição sólido-líquido tal como

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = 6{,}01\ \text{kJ/mol}$$

Neste caso, falha a suposição de que um processo espontâneo sempre diminui a energia de um sistema. A experiência diz que o gelo funde espontaneamente acima de 0°C mesmo que o processo seja endotérmico. Outro exemplo que contradiz a nossa suposição é a dissolução do nitrato de amônio em água:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) \qquad \Delta H^\circ = 25\ \text{kJ/mol}$$

Este processo é espontâneo e, no entanto, também é endotérmico. A decomposição do óxido de mercúrio (II) é uma reação endotérmica não espontânea à temperatura ambiente, mas torna-se espontânea quando se aumenta a temperatura:

O HgO decompõe-se em Hg e $O_2$ quando é aquecido.

$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 90{,}7\ \text{kJ/mol}$$

A partir de um estudo dos exemplos mencionados e de muitos outros casos, chegamos à seguinte conclusão: a exotermicidade favorece a espontaneidade de uma reação, mas não a garante. Assim como é possível para uma reação endotérmica ser espontânea, também é possível uma reação exotérmica ser não espontânea. Em outras palavras, não podemos concluir se uma reação química ocorrerá ou não espontaneamente considerando apenas as variações da energia do sistema. Para fazer este tipo de previsão, precisamos de outra grandeza termodinâmica: a *entropia*.

## 17.3 Entropia

De modo a prever a espontaneidade de um processo, devemos introduzir uma nova quantidade termodinâmica, chamada de entropia. A ***entropia (S)*** é muitas vezes descrita como *a medida do espalhamento ou da dispersão da energia de um*

*sistema entre as várias maneiras que o sistema pode utilizar para conter energia.* Quanto maior for a dispersão, maior será a entropia. A maioria dos processos é acompanhada por uma alteração da entropia. Um copo com água quente tem uma determinada quantidade de entropia devido à dispersão de energia entre os vários estados de energia das moléculas da água (por exemplo, estados de energia associados ao movimento translacional, rotacional e vibratório das moléculas de água). Se a água for deixada repousando sobre uma mesa, ela perde calor para a vizinhança mais fria. Consequentemente, há um aumento geral da entropia por causa da dispersão de energia por muitos estados de energia das moléculas de ar.

Como outro exemplo, considere a situação representada na Figura 17.1. Antes de a válvula ser aberta, o sistema possui uma determinada quantidade de entropia. Quando se abre a válvula, as moléculas de gás passam a ter acesso ao volume combinado de ambos os balões. O aumento do volume para a movimentação resulta em uma diminuição da diferença entre os níveis de energia translacional das moléculas. Por conseguinte, a entropia do sistema aumenta porque o espaço reduzido entre os níveis de energia provoca uma maior dispersão entre os níveis de energia.

**A análise da mecânica quântica mostra que o espaçamento entre os níveis de energia translacional é inversamente proporcional ao volume do recipiente e à massa das moléculas.**

## Microestados e entropia

Antes de apresentar a segunda lei da termodinâmica, que relaciona a alteração de entropia (aumento) com os processos espontâneos, precisamos de uma definição apropriada de entropia. Logo, vamos considerar um sistema simples de quatro moléculas distribuídas entre dois compartimentos iguais, conforme mostrado na Figura 17.2. Há apenas uma combinação para ter todas as moléculas no compartimento da esquerda, quatro combinações para ter três moléculas no compartimento da esquerda e uma no compartimento da direita, e seis combinações para ter duas moléculas em cada um dos dois compartimentos. As 11 combinações possíveis para colocar as moléculas são chamadas de estados microscópicos, ou microestados, e cada conjunto de microestados semelhantes é chamado de distribuição[1]. Como podemos ver, a distribuição III é a mais provável porque há seis

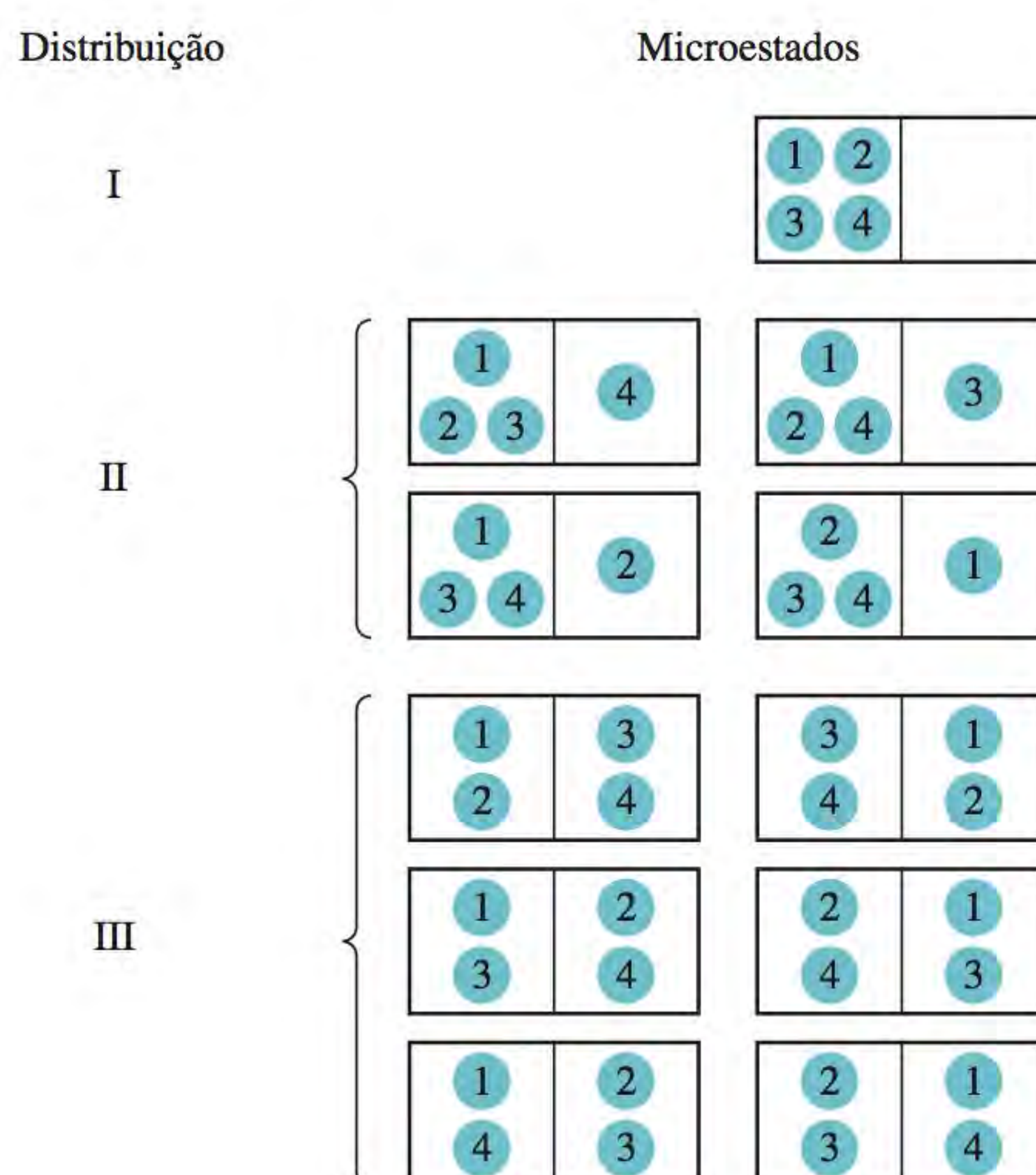



**Figura 17.2** Algumas combinações possíveis para colocar quatro moléculas em dois compartimentos iguais. A distribuição I pode ser realizada apenas por uma única combinação (as quatro moléculas no compartimento da esquerda) e tem um microestado. A distribuição II pode ser realizada por quatro combinações e tem quatro microestados. A distribuição III pode ser efetuada por seis combinações e tem seis microestados.

[1] Na realidade, há ainda outras distribuições possíveis para colocar as quatro moléculas nos dois compartimentos. Podemos ter todas as moléculas no compartimento da direita (uma combinação) e três moléculas no compartimento da direita e uma no compartimento da esquerda (quatro combinações). No entanto, as distribuições representadas na Figura 17.2 são suficientes para a nossa discussão.

microestados ou seis combinações diferentes para realizá-la e a distribuição I é a menos provável porque tem um microestado e, portanto, há apenas uma combinação que a realiza. Com base nesta análise, concluímos que a probabilidade de ocorrência de uma dada distribuição (estado) depende do número de combinações (microestados) pelo qual a distribuição pode ser feita. À medida que o número de moléculas se aproxima da escala macroscópica, não é difícil ver que elas se distribuirão igualmente entre os dois compartimentos porque esta distribuição tem muito mais microestados do que todas as outras distribuições possíveis.

Em 1868, Boltzmann mostrou que a entropia de um sistema está relacionada com o logaritmo natural do número de microestados ($W$):

$$S = k \ln W \tag{17.1}$$

em que $k$ é a constante de Boltzmann ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K). Assim, quanto maior for $W$, maior será a entropia do sistema. A entropia é uma função de estado, tal como a entalpia (ver Seção 6.3). Considere um determinado processo em um sistema. A variação de entropia do processo, $\Delta S$, é

$$\Delta S = S_f - S_i \tag{17.2}$$

onde $S_i$ e $S_f$ são, respectivamente, as entropias dos estados inicial e final do sistema. Da Equação (17.1), podemos escrever

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W_f - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_f}{W_i} \end{aligned} \tag{17.3}$$

Em Viena, na Áustria, na lápide de Ludwig Boltzmann, está gravada a sua famosa equação. "log" representa "$\log_e$", que é o logaritmo natural ou ln.

onde $W_i$ e $W_f$ são os números de microestados correspondentes nos estados inicial e final. Assim, se $W_f > W_i$, $\Delta S > 0$ e a entropia do sistema aumenta.

### Revisão de conceitos

Consulte a nota de rodapé na página 781 e desenhe as distribuições que faltam na Figura 17.2.

## Variações de entropia

Descrevemos anteriomente o aumento da entropia de um sistema como o resultado do aumento da dispersão de energia. Há uma relação entre a descrição qualitativa da entropia em termos de dispersão de energia e da definição quantitativa de entropia em termos de microestados dada pela Equação (17.1). Concluímos que:

- Um sistema com menos microestados ($W$ menor) pelos quais pode dispersar a sua energia (dispersão reduzida) tem uma entropia mais baixa.
- Um sistema com mais microestados ($W$ maior) pelos quais pode dispersar a sua energia (dispersão grande) tem uma entropia mais alta.

A seguir vamos estudar vários processos que levam à mudança da entropia de um sistema em termos da alteração do número de microestados do sistema.

Considere as situações descritas na Figura 17.3. Os átomos ou moléculas em um sólido estão confinados a posições fixas e o número de microestados é pequeno. Após a fusão, estes átomos ou moléculas podem ocupar muito mais posições, visto que se afastam dos pontos da rede cristalina. Consequentemente, o número de microestados aumenta porque agora as partículas têm muito mais combinações acessíveis. Por conseguinte, prevemos que esta transição de fase

Sólido → Líquido
(a)
Líquido → Vapor
(b)
Solvente
Soluto → Solução
(c)
Sistema a $T_1$ → Sistema a $T_2$ ($T_2 > T_1$)
(d)

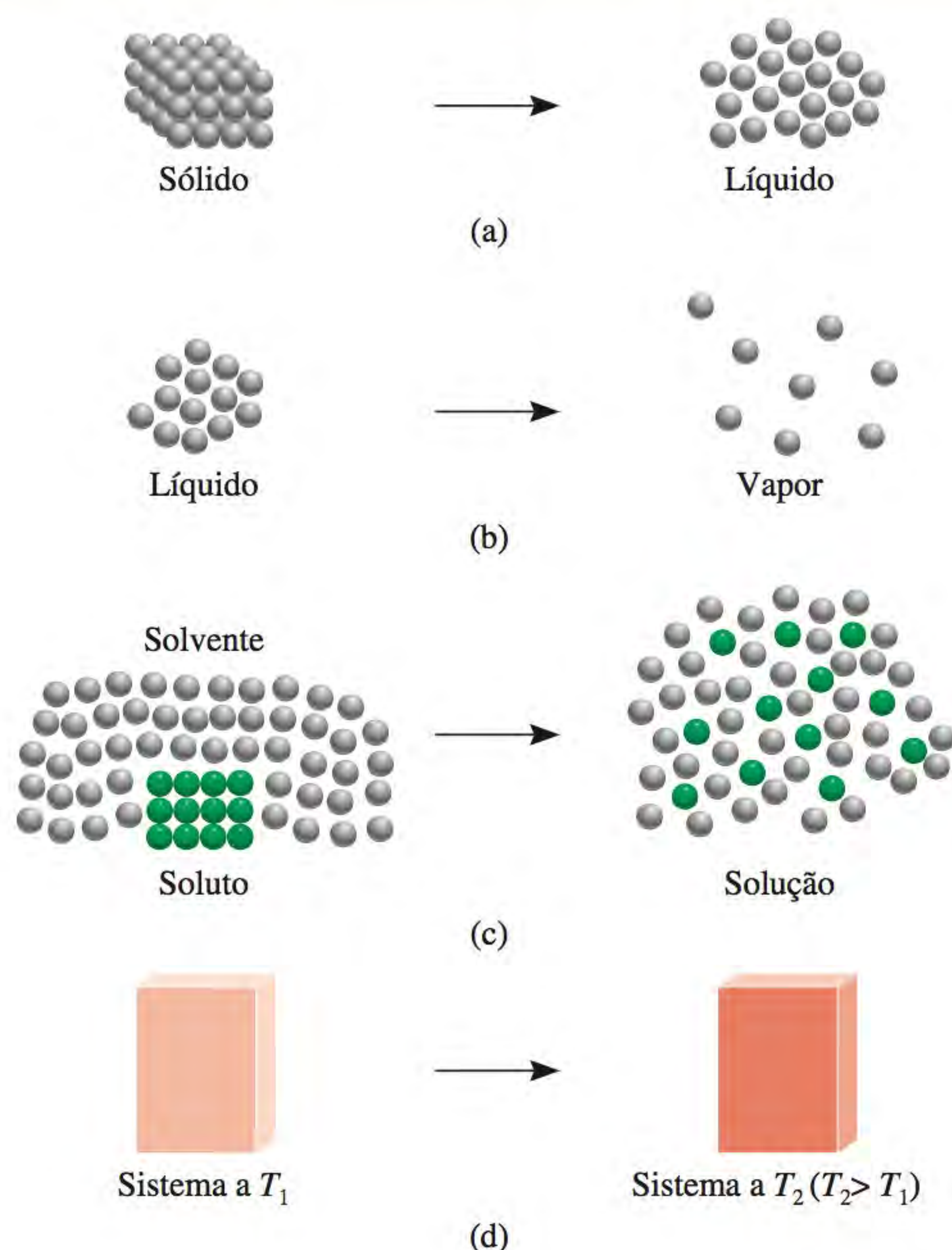



**Figura 17.3** Processos que conduzem a um aumento de entropia do sistema: (a) fusão: $S_{líquido} > S_{sólido}$; (b) vaporização: $S_{vapor} > S_{líquido}$; (c) dissolução: $S_{sol} > S_{soluto}$; (d) aquecimento $S_{T_2} > S_{T_1}$.

"ordem ⟶ desordem" resulta em um aumento de entropia porque o número de microestados aumentou. De modo semelhante, prevemos que o processo de vaporização também levará a um aumento da entropia do sistema. Contudo, o aumento será consideravelmente maior do que aquele para a fusão, porque as moléculas em fase gasosa ocupam muito mais espaço, logo, há muito mais microestados do que na fase líquida. O processo de dissolução normalmente conduz a um aumento de entropia. Quando um cristal de açúcar se dissolve em água, a estrutura do sólido altamente ordenada e parte da estrutura ordenada da água são destruídas. Assim, a solução tem um número maior de microestados do que o soluto e o solvente puros. Quando um sólido iônico, como o NaCl, se dissolve em água, há duas contribuições para o aumento de entropia: o processo de dissolução (a mistura do soluto com o solvente) e a dissociação do composto em íons:

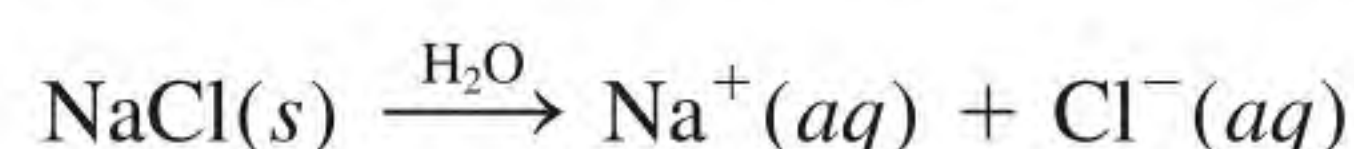
$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Mais partículas conduzem a um número maior de microestados. No entanto, também devemos considerar a hidratação, a qual torna as moléculas de água mais ordenadas em torno dos íons. Este processo diminui a entropia porque reduz o número de microestados das moléculas do solvente. Para íons pequenos com cargas elevadas, como $Al^{3+}$ e $Fe^{3+}$, a diminuição de entropia devido à hidratação pode ultrapassar o aumento de entropia devido à mistura e dissociação, de modo que a variação global de entropia pode realmente ser negativa. O aquecimento também aumenta a entropia de um sistema. Além do movimento translacional, as moléculas também podem executar movimentos rotacionais e movimentos vibracionais (Figura 17.14). À medida que a temperatura aumenta, as energias associadas a todos os tipos de movimento molecular aumentam. Este aumento de energia é distribuído ou disperso entre os níveis de energia quantizados. Consequentemente, a temperaturas elevadas, mais microestados estarão acessíveis; logo, a entropia de um sistema sempre aumenta com um aumento de temperatura.

Figura 17.4 (a) Movimento vibracional de uma molécula de água. Os átomos são deslocados como mostram as setas e depois invertem as suas direções para completar um ciclo de vibração. (b) Movimento rotacional de uma molécula de água em torno de um eixo do átomo de oxigênio. As moléculas também podem vibrar e rodar de outras formas.

(a)

(b)

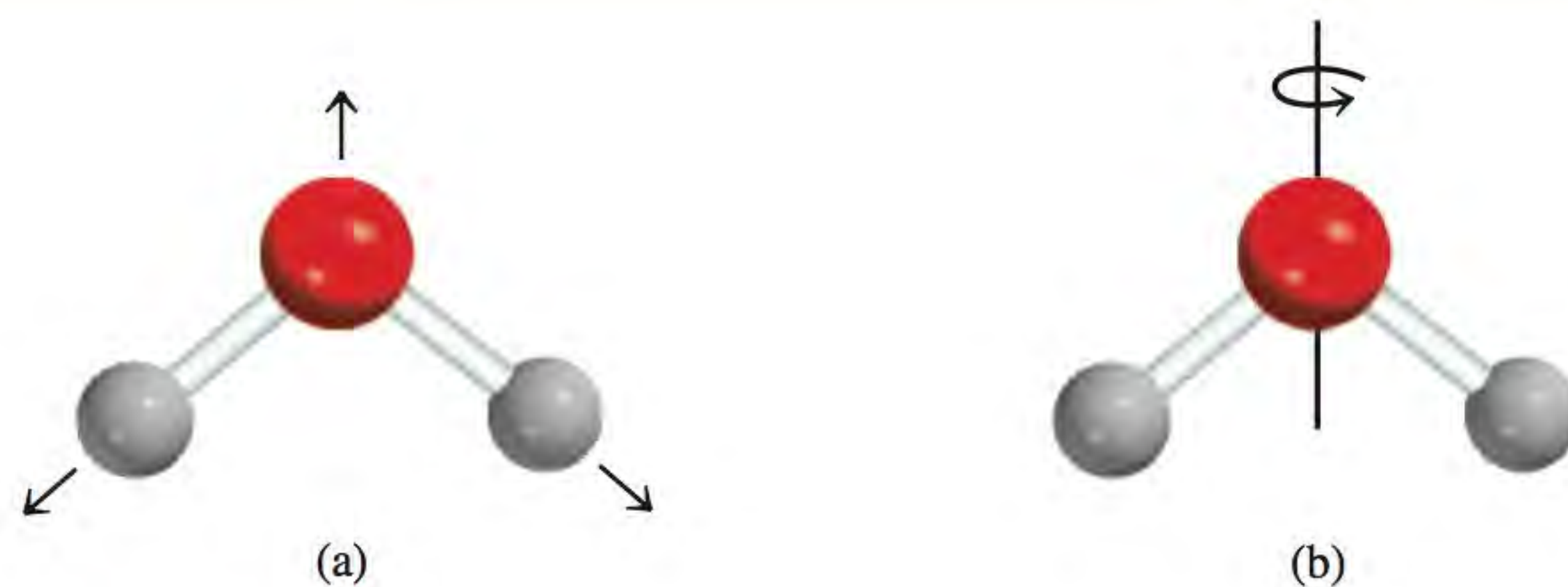



**Tabela 17.1** Valores de entropia padrão (S°) para algumas substâncias a 25°C

| Substância | $S°$ (J/K · mol) |
|---|---|
| $H_2O(l)$ | 69,9 |
| $H_2O(g)$ | 188,7 |
| $Br_2(l)$ | 152,3 |
| $Br_2(g)$ | 245,3 |
| $I_2(s)$ | 116,7 |
| $I_2(g)$ | 260,6 |
| C (diamante) | 2,4 |
| C (grafite) | 5,69 |
| $CH_4$(metano) | 186,2 |
| $C_2H_6$(etano) | 229,5 |
| He(*g*) | 126,1 |
| Ne(*g*) | 146,2 |

O movimento de um átomo em torno do seu próprio (spinning) eixo não constitui um movimento de rotação porque não desloca a posição do núcleo.

## Entropia padrão

A Equação (17.1) fornece uma interpretação molecular útil da entropia. No entanto, ela não é normalmente utilizada para calcular a entropia de um sistema porque é difícil determinar o número de microestados de um sistema macroscópico contendo muitas moléculas. Em vez disso, a entropia é obtida por métodos calorimétricos. De fato, como veremos em seguida, é possível determinar o valor absoluto da entropia de uma substância, chamada de entropia absoluta, o que não conseguimos fazer para a energia ou entalpia. A *entropia padrão* é a entropia absoluta de uma substância a 1 atm e geralmente a 25°C. (Lembre-se de que um estado padrão se refere apenas a 1 atm. A razão de especificar 25°C é que muitos processos são realizados à temperatura ambiente.) A Tabela 17.1 lista as entropias padrão de alguns elementos e compostos; o Apêndice 3 fornece uma lista mais extensa.[2] As unidades de entropia são J/K ou J/K · mol para 1 mol de substância. Usamos joules em vez de kilojoules porque os valores da entropia costumam ser bastante pequenos. As entropias dos elementos e compostos são todas positivas (isto é, $S° > 0$). Em contrapartida, a entalpia padrão de formação ($\Delta H_f^\circ$) dos elementos é arbitrariamente considerada igual a zero e para os compostos pode ser positiva ou negativa.

Na Tabela 17.1, vemos que a entropia padrão do vapor de água é maior do que a da água líquida. De modo semelhante, o vapor de bromo tem uma entropia padrão mais elevada do que o bromo líquido, e o vapor de iodo tem uma entropia padrão maior do que o iodo sólido. Para substâncias diferentes na mesma fase, a complexidade molecular determina aquelas que têm entropias maiores. Tanto o diamante como a grafite são sólidos, mas o diamante tem uma estrutura mais ordenada, de modo que o número de microestados é menor (ver Figura 11.28). Logo, o diamante tem uma entropia padrão menor do que a grafite. Considere os gases naturais metano e etano. O etano tem uma estrutura mais complexa e, portanto, mais modos de movimentos moleculares, o que também aumenta seus microestados. Assim, o etano tem uma entropia padrão maior do que o metano. O hélio e o neônio são ambos gases monoatômicos, os quais não podem executar movimentos rotacionais ou vibracionais, mas o neônio tem uma entropia padrão maior do que o hélio porque a sua massa molar é maior. Os átomos mais pesados têm níveis de energia menos espaçados, portanto, há uma maior dispersão dos átomos pelos níveis. Consequentemente, há mais microestados associados a estes átomos.

[2] Como a entropia de um íon individual não pode ser estudada experimentalmente, os químicos atribuíram arbitrariamente o valor zero para a entropia do íon de hidrogênio em solução. Com base nesta escala, pode-se então determinar a entropia do íon cloreto (a partir de medições do HCl) que, por sua vez, permite a determinação da entropia do íon de sódio (a partir de medições do NaCl), e assim por diante. A partir dos valores do Apêndice 3, você vai reparar que alguns íons têm valores positivos de entropia, enquanto outros têm valores negativos. Os sinais são determinados pelo grau de hidratação em relação ao íon hidrogênio. Se um íon tiver um grau de hidratação maior do que o íon hidrogênio, então a entropia do íon tem um valor negativo. O oposto vale para os íons com entropias positivas.

## Exemplo 17.1

Calcule se a variação de entropia é maior ou menor do que zero para cada um dos seguintes processos: (a) congelamento do etanol, (b) evaporação do bromo líquido à temperatura ambiente, (c) dissolução da glicose em água, (d) resfriamento do nitrogênio gasoso de 80°C para 20°C.

***Estratégia*** Para determinar a variação de entropia para cada caso, verificamos se o número de microestados do sistema aumenta ou diminui. O sinal de $\Delta S$ será positivo se houver um aumento do número de microestados e negativo se o número de microestados diminuir.

***Resolução*** (a) Após o congelamento, as moléculas de etanol são mantidas em posições fixas. Esta transição de fase reduz o número de microestados e, portanto, a entropia diminui; isto é, $\Delta S < 0$.

(b) A evaporação do bromo aumenta o número de microestados porque as moléculas de $Br_2$ podem ocupar muito mais posições no espaço circundante. Assim, $\Delta S > 0$.

(c) A glicose é um não eletrólito. O processo de dissolução conduz a uma dispersão maior da matéria devido à mistura das moléculas de glicose e água, portanto, esperamos que $\Delta S > 0$.

(d) O processo de resfriamento diminui vários movimentos moleculares, o que leva a uma diminuição do número de microestados, assim, $\Delta S < 0$.

***Exercício*** Determine como varia a entropia de um sistema para cada um dos seguintes processos: (a) condensação do vapor de água, (b) formação de cristais de sacarose a partir de uma solução supersaturada, (c) aquecimento do hidrogênio gasoso de 60°C para 80°C, e (d) sublimação do gelo seco.

O bromo é um líquido fumegante à temperatura ambiente.

Problema semelhante: 17.5.

## 17.4 A segunda lei da termodinâmica

A conexão entre entropia e espontaneidade de uma reação é expressa pela ***segunda lei da termodinâmica***: *a entropia do universo aumenta em um processo espontâneo e mantém-se invariável em um processo de equilíbrio*. Uma vez que o universo é constituído pelo sistema e por sua vizinhança, a variação de entropia do universo ($\Delta S_{univ}$) para qualquer processo é a *soma* das variações de entropia do sistema ($\Delta S_{sis}$) e da sua vizinhança ($\Delta S_{viz}$). Matematicamente, expressamos a segunda lei da termodinâmica do seguinte modo:

O simples ato de falar acerca da entropia aumenta o seu valor no universo.

Para um processo espontâneo: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0 \qquad (17.4)$$

Para um processo de equilíbrio: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = 0 \qquad (17.5)$$

Para um processo espontâneo, a segunda lei diz que $\Delta S_{univ}$ tem de ser maior do que zero, mas não coloca qualquer restrição nos valores de $\Delta S_{sis}$ ou $\Delta S_{viz}$. Assim, é possível que $\Delta S_{sis}$ ou $\Delta S_{viz}$ seja negativo, desde que a soma destas duas quantidades seja maior do que zero. Para um processo de equilíbrio, $\Delta S_{univ}$ é zero. Neste caso, $\Delta S_{sis}$ e $\Delta S_{viz}$ têm de ser iguais em valor absoluto, mas de sinais opostos. E se para algum processo hipotético determinarmos que $\Delta S_{univ}$ é negativo? O significado disso é que o processo não é espontâneo na direção descrita. Pelo contrário, é espontâneo na direção *oposta*.

### Variações de entropia no sistema

Para calcular $\Delta S_{univ}$, precisamos saber $\Delta S_{sis}$ e $\Delta S_{viz}$. Consideremos primeiro $\Delta S_{sis}$. Suponhamos que o sistema é representado pela seguinte reação:

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

Como no caso da entalpia de uma reação [ver Equação (6.18)], a ***entropia padrão de reação*** $\Delta S^\circ_{reac}$ é dada pela *diferença entre as entropias padrão dos produtos e dos reagentes:*

$$\Delta S^\circ_{reac} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \quad (17.6)$$

ou, em geral, utilizando $\Sigma$ para representar o somatório e $m$ e $n$ para os coeficientes estequiométricos na reação:

$$\Delta S^\circ_{reac} = \Sigma nS^\circ(\text{produtos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reagentes}) \quad (17.7)$$

Os valores de entropia padrão de inúmeros compostos foram medidos em J/K · mol. Para calcular $\Delta S^\circ_{reac}$ (que é $\Delta S_{sis}$), consultamos os seus valores no Apêndice 3 e procedemos de acordo com o Exemplo 17.2.

## Exemplo 17.2

A partir dos valores de entropia padrão no Apêndice 3, calcule as variações de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C.

(a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
(c) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

***Estratégia*** Para calcular a entropia padrão de uma reação, consideramos os valores das entropias padrão dos reagentes e produtos no Apêndice 3 e aplicamos a Equação (17.7). Como no caso da entalpia de reação [ver Equação (6.18)], os coeficientes estequiométricos não têm unidades, portanto, $\Delta S^\circ_{reac}$ é expresso em J/K · mol.

***Resolução***

(a) $\Delta S^\circ_{reac} = [S^\circ(CaO) + S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(CaCO_3)]$
$= [(39,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$
$= 160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Assim, quando 1 mol de $CaCO_3$ se decompõe para formar 1 mol de CaO e 1 mol de $CO_2$ gasoso, há um aumento de entropia igual a 160,5 J/K · mol.

(b) $\Delta S^\circ_{reac} = [2S^\circ(NH_3)] - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$
$= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$
$= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Este resultado mostra que quando 1 mol de nitrogênio gasoso reage com 3 mols de hidrogênio gasoso para formar 2 mols de amônia gasosa, há uma diminuição de entropia igual a −199 J/K · mol.

(c) $\Delta S^\circ_{reac} = [2S^\circ(HCl)] - [S^\circ(H_2) + S^\circ(Cl_2)]$
$= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$
$= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Assim, a formação de 2 mols de HCl gasoso a partir de 1 mol de $H_2$ gasoso e 1 mol de $Cl_2$ gasoso resulta em um pequeno aumento de entropia igual a 20 J/K · mol.

Problemas semelhantes: 17.11, 17.12.

***Comentário*** Os valores de $\Delta S^\circ_{reac}$ aplicam-se todos ao sistema.

***Exercício*** Calcule a variação de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C:

(a) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$
(b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
(c) $2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Os resultados do Exemplo 17.2 são consistentes com os observados para muitas outras reações. Quando considerados em conjunto, eles sustentam as seguintes regras:

- Se uma reação produz mais moléculas de gás do que consome [Exemplo 17.2(a)], $\Delta S°$ é positivo.
- Se o número total de moléculas de gás diminui [Exemplo 17.2(b)], $\Delta S°$ é negativo.
- Se não há uma variação global do número de moléculas de gás [Exemplo 17.2(c)], então $\Delta S°$ pode ser positivo ou negativo, mas será relativamente pequeno em termos numéricos.

Omitiu-se o índice "reac" para simplificar.

Estas conclusões fazem sentido, dado que os gases têm invariavelmente uma entropia maior do que os líquidos e sólidos. Para reações envolvendo apenas líquidos e sólidos, é mais difícil prever o sinal de $\Delta S°$, mas em muitos desses casos um aumento do número total de moléculas e/ou íons é acompanhado por um aumento de entropia.

O Exemplo 17.3 mostra como o conhecimento da natureza dos reagentes e produtos permite prever as variações de entropia.

## Exemplo 17.3

Preveja se a variação de entropia do sistema em cada uma das seguintes reações é positiva ou negativa:

(a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$
(b) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$

***Estratégia*** Pede-se para prever, não calcular, o sinal da variação de entropia nas reações. Os fatores que conduzem a um aumento de entropia são: (1) a transição de uma fase condensada para uma fase de vapor e (2) uma reação que produza mais moléculas de produtos do que moléculas de reagentes na mesma fase. Também é importante comparar a complexidade relativa das moléculas dos reagentes e produtos. Em geral, quanto mais complexa for a estrutura molecular, maior será a entropia do composto.

***Resolução*** (a) Duas moléculas de reagente combinam-se para formar uma molécula de produto. Ainda que $H_2O$ seja uma molécula mais complexa do que $H_2$ e $O_2$, como efetivamente há uma molécula a menos e gases são convertidos em líquido, esses eventos garantem que o número de microestados diminua, logo, $\Delta S°$ é negativo.

(b) Um sólido é convertido em dois produtos gasosos. Portanto, $\Delta S°$ é positivo.

(c) O mesmo número de moléculas está envolvido nos reagentes e produtos. Além disso, todas as moléculas são diatômicas, portanto, de complexidade semelhante. Assim, não podemos prever o sinal de $\Delta S°$, mas sabemos que as variações devem ser pequenas em valor absoluto.

Problemas semelhantes: 17.13, 17.14.

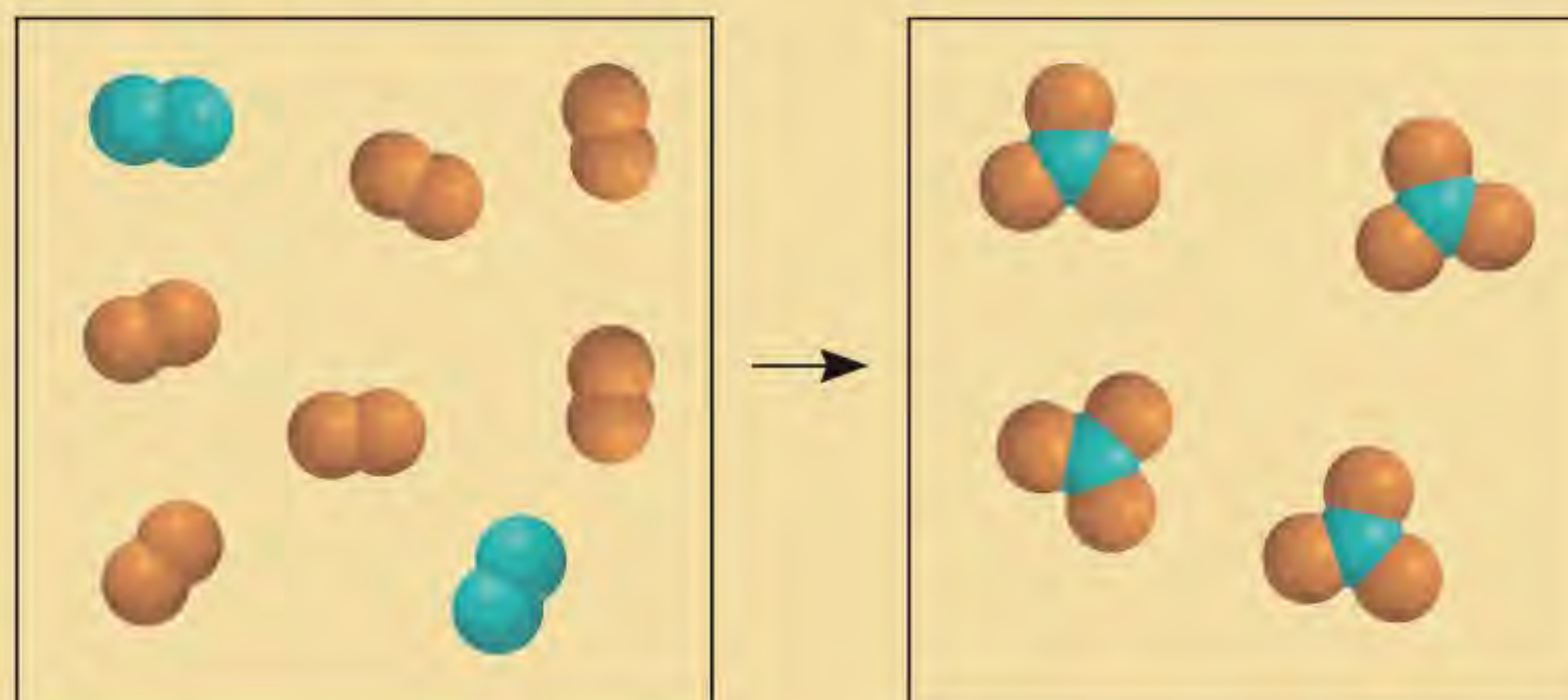
***Exercício*** Discuta qualitativamente o sinal esperado para a variação de entropia em cada um dos seguintes processos:

(a) $I_2(s) \longrightarrow 2I(g)$
(b) $2Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s)$
(c) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

### *Revisão de conceitos*

Considere a reação na fase gasosa de $A_2$ (azul) e de $B_2$ (laranja) para formar $AB_3$.

(a) Escreva a equação balanceada da reação.

(b) Qual é o sinal do $\Delta S$ da reação?

## Variações de entropia na vizinhança do sistema

A seguir vamos ver como $\Delta S_{viz}$ é calculada. Quando o sistema realiza um processo exotérmico, o calor transferido para a vizinhança do sistema acentua os movimentos das moléculas da vizinhança. Assim, há um aumento do número de microestados e a entropia da vizinhança aumenta. Inversamente, um processo endotérmico no sistema absorve calor da vizinhança e, portanto, a entropia desta diminui porque os movimentos moleculares se tornam menos acentuados (Figura 17.5). Para processos à pressão constante, a variação de calor é igual à variação de entalpia do sistema, $\Delta H_{sis}$. Por conseguinte, a variação de entropia da vizinhança, $\Delta S_{viz}$, é proporcional a $\Delta H_{sis}$:

$$\Delta S_{viz} \propto -\Delta H_{sis}$$

O sinal negativo é utilizado porque se o processo for exotérmico, $\Delta H_{sis}$ é negativo e $\Delta S_{viz}$ é uma quantidade positiva, indicando um aumento de entropia. Por outro lado, para um processo endotérmico, $\Delta H_{sis}$ é positivo e o sinal negativo assegura que a entropia da vizinhança diminui.

A variação de entropia para uma dada quantidade de calor absorvida também depende da temperatura. Se a temperatura da vizinhança for elevada, as

(a) (b)

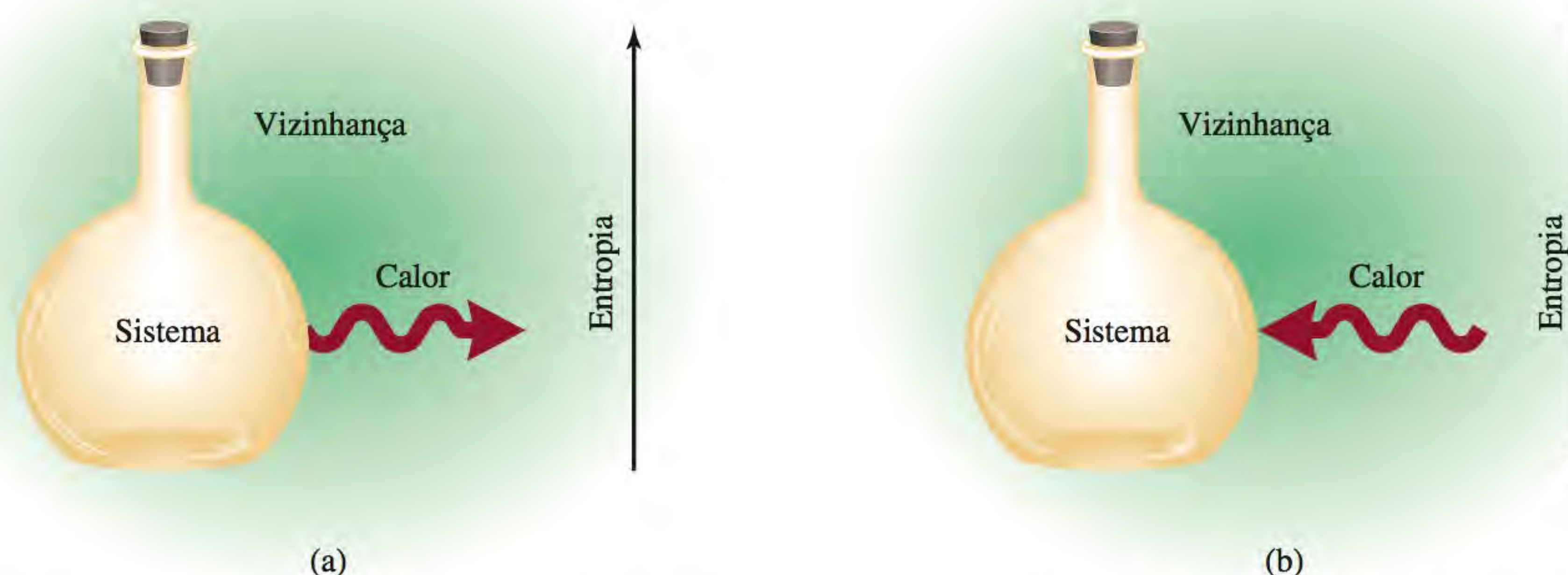



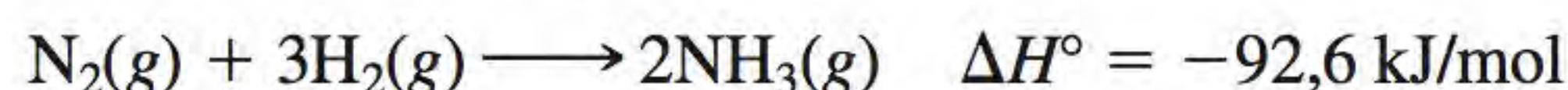
**Figura 17.5** (a) Um processo exotérmico transfere calor do sistema para a vizinhança e resulta em um aumento de entropia da vizinhança. (b) Um processo endotérmico absorve calor da vizinhança provocando uma diminuição de entropia da vizinhança.

moléculas já são bastante energéticas. Assim, a absorção de calor pela vizinhança, devido a um processo exotérmico no sistema, terá um impacto relativamente pequeno no movimento molecular e no aumento resultante da entropia da vizinhança. No entanto, se a temperatura da vizinhança for baixa, então a adição da mesma quantidade de calor causará um aumento mais drástico dos movimentos moleculares e então um aumento de entropia maior. Como analogia, alguém tossindo em um restaurante movimentado não incomodará demasiado as pessoas, mas alguém tossindo em uma biblioteca incomodará definitivamente muita gente. A partir da relação inversa entre $\Delta S_{viz}$ e a temperatura $T$ (em kelvin) – isto é, quanto maior for a temperatura, menor será $\Delta S_{viz}$ e vice-versa – podemos reescrever a relação anterior como

$$\Delta S_{viz} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T} \qquad (17.8)$$

Esta equação, que pode ser derivada das leis da termodinâmica, supõe que o sistema e a vizinhança estão ambos à temperatura *T*.

Apliquemos o procedimento para calcular $\Delta S_{sis}$ e $\Delta S_{viz}$ na síntese da amônia e verificar se a reação é espontânea a 25°C:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Do Exemplo 17.2(b), temos que $\Delta S_{sis} = -199$ J/K· mol, e substituindo $\Delta H_{sis}$ ($-92{,}6$ kJ/mol) na Equação (17.8), obtemos

$$\Delta S_{viz} = \frac{-(-92{,}6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Síntese do $NH_3$ a partir de $N_2$ e $H_2$.

A variação de entropia do universo é

$$\begin{aligned}\Delta S_{univ} &= \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Visto que $\Delta S_{univ}$ é positiva, prevemos que a reação é espontânea a 25°C. É importante enfatisar que o fato de a reação ser espontânea não significa que ela ocorrerá a uma velocidade observável. A síntese da amônia é, de fato, extremamente lenta à temperatura ambiente. A termodinâmica pode indicar se uma reação será espontânea ou não sob condições específicas, mas não com que rapidez ela ocorrerá. As velocidades das reações são o objeto da cinética química (ver Capítulo 13).

## A terceira lei da termodinâmica e entropia absoluta

Finalmente, é apropriado considerar sucintamente a *terceira lei da termodinâmica* em relação à determinação de valores de entropia. Até agora relacionamos a entropia com o número de microestados – quanto maior for o número de microestados de um sistema, maior será a entropia do sistema. Considere uma substância perfeitamente cristalina no zero absoluto (0 K). Nestas condições, o movimento molecular é mantido em um mínimo e o número de microestados ($W$) é igual a um (há apenas um modo de colocar os átomos ou as moléculas para formar um cristal perfeito). A partir da Equação (17.1), escrevemos

$$\begin{aligned}S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0\end{aligned}$$

De acordo com a ***terceira lei da termodinâmica***, *a entropia de uma substância perfeitamente cristalina é zero à temperatura de zero absoluto*. A liberdade dos movimentos moleculares, e também o número de microestados, aumentam à medida que a temperatura aumenta. Assim, a entropia de qualquer substância

a uma temperatura acima de 0 K é maior do que zero. Note também que se um cristal é impuro ou se tem defeitos, a sua entropia é maior do que zero mesmo a 0 K, porque ele não será perfeitamente ordenado e o número de microestados será maior do que um.

O aspecto importante acerca da terceira lei da termodinâmica é que ela permite determinar as entropias *absolutas* das substâncias. Sabendo que a entropia de uma substância cristalina pura é zero a 0 K, podemos medir o aumento de entropia quando a substância for aquecida de 0 K até, digamos, 298 K. A variação de entropia é dada por

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f\end{aligned}$$

**O aumento de entropia pode ser calculado a partir da variação de temperatura e da capacidade calorífica da substância, mais as variações devidas a quaisquer transições de fase.**

porque $S_i$ é zero. A entropia de uma substância a 298 K, então, é dada por $\Delta S$ ou $S_f$, a qual se designa por entropia absoluta porque este é o valor *verdadeiro* e não um valor derivado utilizando alguma referência arbitrária, como no caso da entalpia padrão de formação. Assim, os valores de entropia mencionados até aqui e os listados no Apêndice 3 são todos entropias absolutas. Visto que as medições são realizadas a 1 atm, referimo-nos normalmente às entropias absolutas como entropias padrão. Em contrapartida, não podemos obter a energia ou entalpia absolutas de uma substância porque o valor zero de energia ou entalpia é indefinido. A Figura 17.6 mostra a variação (aumento) de entropia de uma substância com a temperatura. No zero absoluto, ela tem o valor zero de entropia (supondo que é uma substância perfeitamente cristalina). À medida que é aquecida, a sua entropia aumenta gradualmente porque a agitação molecular é maior. No ponto de fusão, há um aumento considerável de entropia com a formação do estado líquido. Continuando o aquecimento, a entropia do líquido aumenta novamente devido à acentuação dos movimentos moleculares. No ponto de ebulição, há um grande aumento de entropia causado pela transição líquido-vapor. Acima desta temperatura, a entropia do gás continua a aumentar com a subida de temperatura.

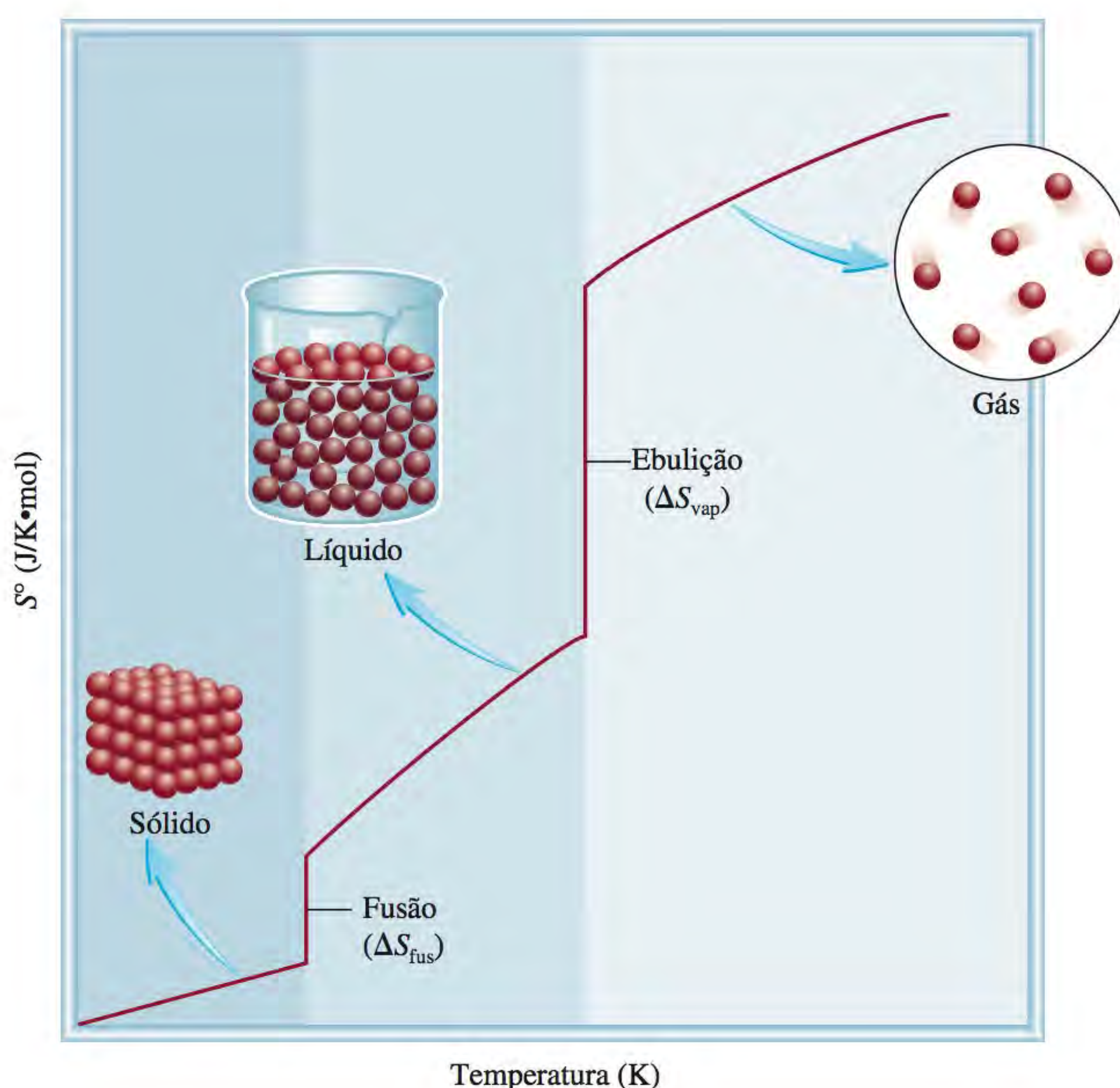



**Figura 17.6** Aumento de entropia de uma substância à medida que a temperatura sobe a partir de zero absoluto.

## 17.5 Energia livre de Gibbs

A segunda lei da termodinâmica diz que uma reação espontânea aumenta a entropia do universo; isto é, $\Delta S_{univ} > 0$. No entanto, de modo a determinar o sinal de $\Delta S_{univ}$ para uma reação, precisamos calcular $\Delta S_{sis}$ e $\Delta S_{viz}$. Em geral, estamos normalmente interessados apenas no que acontece em um dado sistema e não na sua vizinhança. Logo, se considerarmos somente o sistema e não a sua vizinhança, precisamos de outra função termodinâmica que nos ajude a determinar se uma reação ocorrerá ou não espontaneamente.

A partir da Equação (17.4), sabemos que para um processo espontâneo, temos

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0$$

Substituindo $\Delta S_{viz}$ por $-\Delta H_{sis}/T$, escrevemos

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} > 0$$

Multiplicando ambos os membros da igualdade por $T$, obtemos

$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sis} + T\Delta S_{sis} > 0$$

Agora, temos um critério para uma reação espontânea que é expresso apenas em termos das propriedades do sistema ($\Delta H_{sis}$ e $\Delta S_{sis}$). Podemos rearranjar a equação anterior multiplicando ambos os membros por $-1$ e substituindo o sinal $>$ pelo sinal $<$:

A variação do sinal de desigualdade quando multiplicamos a equação por $-1$ deve-se ao fato de $1 > 0$ e $-1 < 0$.

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} < 0$$

Esta equação indica que um processo que se realiza à pressão constante e à temperatura $T$ é espontâneo se as variações de entalpia e entropia do sistema forem tais que $\Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis}$ é menor do que zero.

De modo a expressar a espontaneidade de uma reação mais diretamente, introduzimos uma nova função termodinâmica, chamada de ***energia livre de Gibbs***[3] ($G$), ***energia de Gibbs*** ou simplesmente ***energia livre:***

$$G = H - TS \tag{17.9}$$

Um selo comemorativo de 2005 em homenagem a Gibbs.

Todas as grandezas na Equação (17.9) pertencem ao sistema, e $T$ é a temperatura do sistema. Note que $G$ tem unidades de energia ($H$ e $TS$ têm ambas unidades de energia) e, tal como $H$ e $S$, $G$ é uma função de estado.

A variação de energia de Gibbs ($\Delta G$) de um sistema à *temperatura constante* é

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{17.10}$$

Neste contexto, a energia de Gibbs é *a energia disponível para produzir trabalho*. Assim, se uma dada reação for acompanhada por uma liberação de energia utilizável (isto é, se $\Delta G$ for negativo), este fato por si só garante que a reação é espontânea e não há necessidade de se preocupar com o que sucede no resto do universo.

A palavra "livre" no termo "energia livre" não significa "sem custo".

[3] Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico americano. Um dos fundadores da termodinâmica, Gibbs era um indivíduo modesto e reservado que passou quase toda a sua vida profissional na Universidade de Yale. Por ter publicado a maior parte dos seus trabalhos em revistas pouco conhecidas, Gibbs nunca ganhou a notoriedade que o seu contemporâneo e admirador James Maxwell teve. Mesmo hoje, poucas pessoas fora das áreas da química e da física ouviram falar dele.

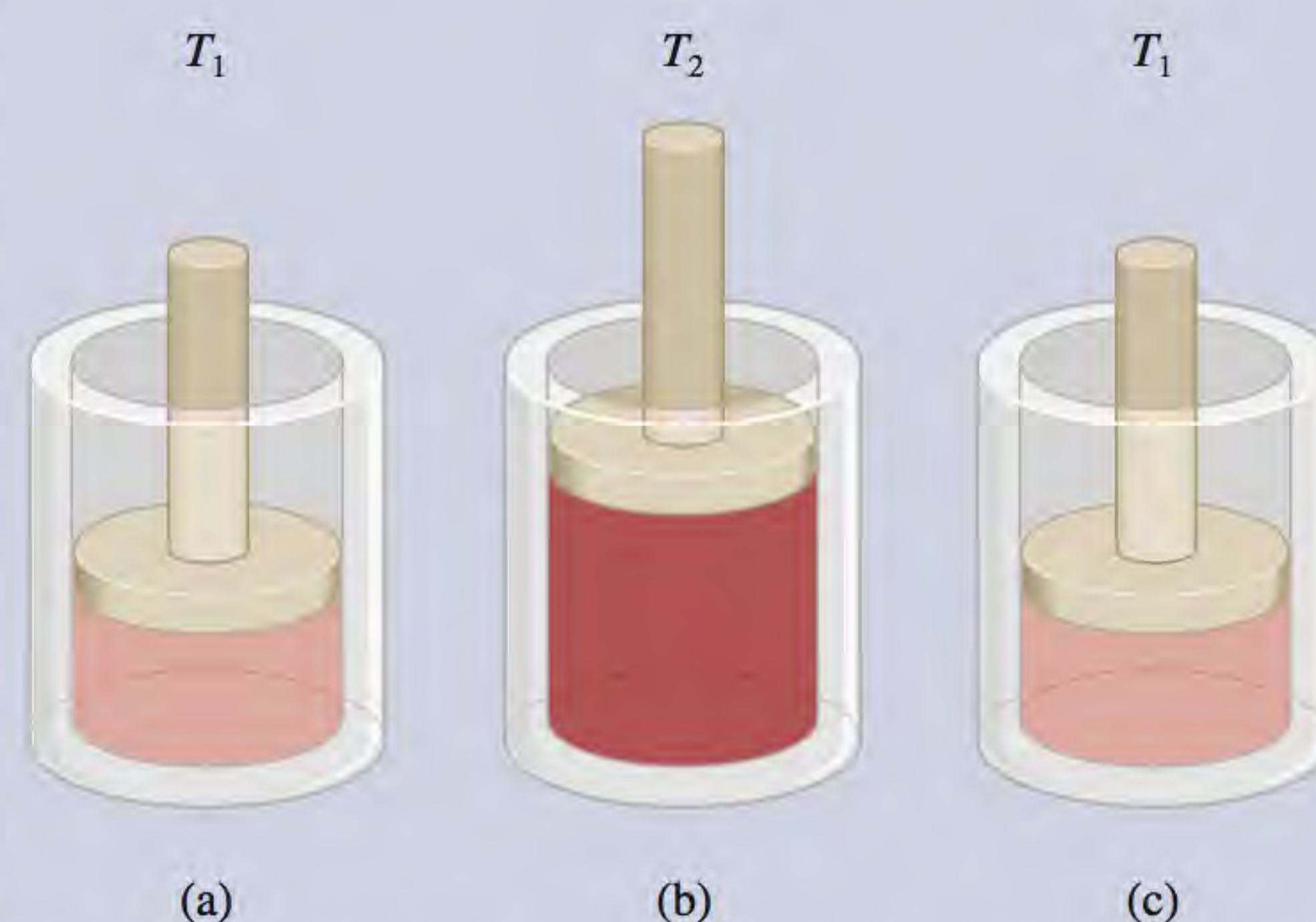
QUÍMICA EM AÇÃO

## A eficiência das máquinas térmicas

Uma máquina converte energia em trabalho: *uma máquina térmica* converte *energia térmica* em trabalho. As máquinas térmicas desempenham um papel essencial na nossa sociedade tecnológica, abrangendo desde os motores de automóveis até as turbinas gigantescas que propulsionam geradores para a produção de eletricidade. Qualquer que seja o tipo da máquina térmica, o seu nível de eficiência é de grande importância; isto é, para uma dada quantidade de energia térmica, que quantidade útil de trabalho pode ser fornecida pela máquina? A segunda lei da termodinâmica ajuda a responder a esta questão.

A figura mostra uma máquina térmica simples. Um êmbolo, sem peso, está adaptado a um cilindro inicialmente à temperatura $T_1$. Em seguida, o cilindro é aquecido até uma temperatura mais elevada $T_2$. O gás no cilindro expande-se e empurra o êmbolo. Finalmente, o cilindro é resfriado até $T_1$ e o sistema retorna ao seu estado inicial. Pela repetição deste ciclo, o movimento de sobe-e-desce do êmbolo pode ser utilizado para produzir trabalho mecânico.

Uma característica única das máquinas térmicas é que o seu funcionamento exige que uma parte da energia, na forma de calor, seja liberada para a vizinhança. Não é possível continuar a produzir trabalho com o êmbolo na posição superior sem que se resfrie o cilindro até $T_1$. O processo de resfriamento remove uma parte da energia térmica que de outro modo seria convertida em trabalho, limitando assim a eficiência das máquinas térmicas.

A figura na página 793 mostra os processos de transferência de calor em uma máquina térmica. Inicialmente, uma certa quantidade de calor flui do reservatório térmico ou fonte



Uma máquina térmica simples. (a) A máquina está inicialmente à temperatura $T_1$. (b) Quando aquecida até $T_2$, o êmbolo é empurrado para cima devido à expansão do gás. (c) Quando resfriada até $T_1$, o êmbolo regressa à sua posição original.

Note que tudo o que fizemos foi organizar a expressão para a variação de entropia do universo e igualar a variação de energia de Gibbs do sistema ($\Delta G$) com $-T\Delta S_{univ}$, de modo a evidenciar apenas as variações no sistema. Agora podemos resumir as condições para a espontaneidade e equilíbrio à temperatura e pressão constantes em termos de $\Delta G$ como segue:

$\Delta G < 0$ A reação é espontânea no sentido direto.
$\Delta G > 0$ A reação é não espontânea no sentido direto. A reação no sentido inverso é espontânea.
$\Delta G = 0$ O sistema está em equilíbrio. Não há variação global das propriedades do sistema.

**Tabela 17.2** Convenções para estados padrão

| Estado da matéria | Estado padrão |
|---|---|
| Gás | Pressão de 1 atm |
| Líquido | Líquido puro |
| Sólido | Sólido puro |
| Elementos* | $\Delta G_f^\circ = 0$ |
| Solução | Concentração 1 molar |

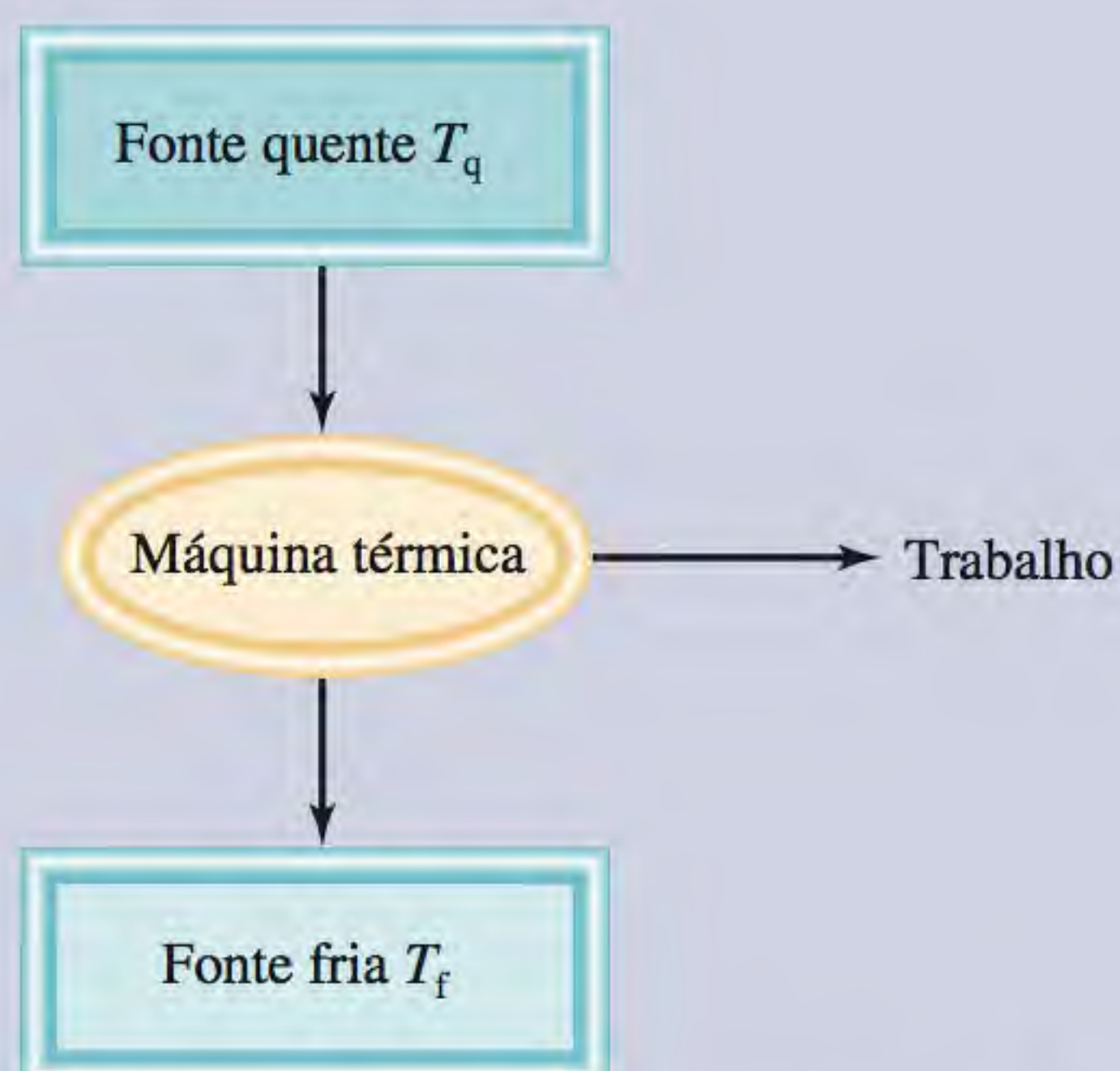
* A forma alotrópica mais estável a 1 atm e 25°C.

### Variações de energia livre de Gibbs padrão

A ***energia livre de Gibbs padrão de reação*** **($\Delta G^\circ_{reac}$)** *é a variação de energia de Gibbs quando uma reação ocorre sob condições padrão, isto é, quando os reagentes nos seus estados padrão são convertidos em produtos nos seus estados padrão.* A Tabela 17.2 resume as convenções utilizadas pelos químicos para definir os estados padrão de substâncias puras, bem como de soluções. Para calcular $\Delta G^\circ_{reac}$ partimos da equação

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

Fonte quente $T_q$

Máquina térmica → Trabalho

Fonte fria $T_f$

Transferência de calor durante o funcionamento de uma máquina térmica.

quente (à temperatura $T_q$) para a máquina. À medida que a máquina realiza trabalho, uma parte do calor perde-se para a vizinhança, ou para a fonte fria (à temperatura $T_f$). Por definição, a eficiência (ou o rendimento) de uma máquina térmica é

$$\text{eficiência} = \frac{\text{trabalho útil produzido}}{\text{energia fornecida}} \times 100\%$$

Uma análise baseada na segunda lei da termodinâmica mostra que a eficiência também pode ser expressa como

$$\begin{aligned}\text{eficiência} &= \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right) \times 100\% \\ &= \frac{T_q - T_f}{T_q} \times 100\%\end{aligned}$$

Assim, a eficiência de uma máquina térmica é dada pela diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria (ambas em kelvin), dividida pela temperatura da fonte quente. Na prática, podemos fazer ($T_q - T_f$) tão grande quanto possível, mas como $T_f$ não pode ser zero e $T_q$ não pode ser infinito, a eficiência de uma máquina térmica nunca pode ser 100%.

Em uma usina de produção, é utilizado vapor superaquecido a cerca de 560°C (ou 833 K) para mover uma turbina que gera eletricidade. A temperatura da fonte fria é cerca de 38°C (ou 311 K). A eficiência é dada por

$$\begin{aligned}\text{eficiência} &= \frac{833\text{ K} - 311\text{ K}}{833\text{ K}} \times 100\% \\ &= 63\%\end{aligned}$$

Na prática, devido à fricção, às perdas de calor e a outras complicações, a eficiência máxima de uma turbina a vapor é apenas cerca de 40%. Assim, a cada tonelada de carvão utilizada na usina elétrica, 0,40 tonelada gera eletricidade enquanto o resto termina no aquecimento do ambiente!

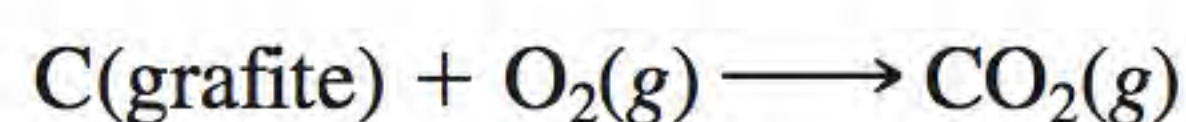
A variação de energia de Gibbs padrão para esta reação é dada por

$$\Delta G^\circ_{reac} = [c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D)] - [a\Delta G^\circ_f(A) + b\Delta G^\circ_f(B)] \qquad (17.11)$$

ou, em geral,

$$\Delta S^\circ_{reac} = \Sigma n\Delta G^\circ_f(\text{produtos}) - \Sigma m\Delta G^\circ_f(\text{reagentes}) \qquad (17.12)$$

onde $n$ e $m$ são os coeficientes estequiométricos. O termo $\Delta G^\circ_f$ é a ***energia livre de Gibbs padrão de formação*** de um composto, isto é, *a variação de energia de Gibbs que ocorre quando 1 mol do composto é sintetizado a partir dos seus elementos nos seus estados padrão*. Para a combustão da grafite:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

a variação de energia livre de Gibbs padrão [da Equação (17.12)] é:

$$\Delta S^\circ_{reac} = \Delta G^\circ_f(CO_2) - [\Delta G^\circ_f(C, \text{grafite}) + \Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Como no caso da entalpia padrão de formação (p. 254), definimos a energia livre de Gibbs padrão de formação de qualquer elemento na sua forma alotrópica mais estável a 1 atm e 25°C como zero. Assim

$$\Delta G^\circ_f(C, \text{grafite}) = 0 \qquad \text{e} \qquad \Delta G^\circ_f(O_2) = 0$$

Portanto, a variação de energia de Gibbs padrão para a reação é igual, neste caso, à energia de Gibbs padrão de formação do $CO_2$:

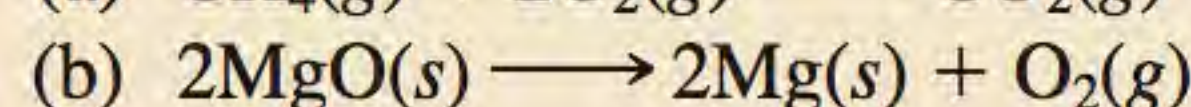
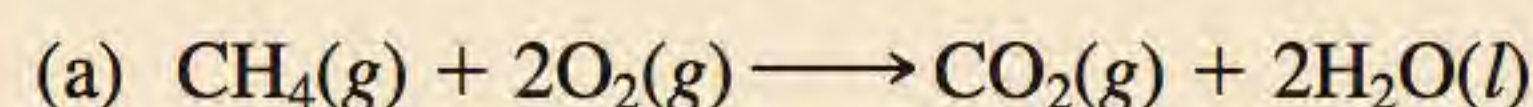
$$\Delta G^\circ_{\text{reaç}} = \Delta G^\circ_f(CO_2)$$

O Apêndice 3 lista os valores de $\Delta G^\circ_f$ para vários compostos.

O Exemplo 17.4 mostra como fazer os cálculos das variações de energia livre de Gibbs padrão.

## Exemplo 17.4

Calcule as variações de energia de Gibbs padrão para as seguintes reações a 25°C.

(a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$
(b) $2MgO(s) \longrightarrow 2Mg(s) + O_2(g)$

***Estratégia*** Para calcular a variação de energia livre de Gibbs padrão de uma reação, consultamos as energias de Gibbs padrão de formação de reagentes e produtos no Apêndice 3 e aplicamos a Equação (17.12). Note que os coeficientes estequiométricos não têm unidades, portanto, $\Delta G^\circ_{\text{reac}}$ é expresso em kJ/mol, e $\Delta G^\circ_f$ para $O_2$ é igual a zero porque é a forma alotrópica mais estável do oxigênio a 1 atm e 25°C.

***Resolução*** (a) De acordo com a Equação (17.12), escrevemos

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = [\Delta G^\circ_f(CO_2) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O)] - [\Delta G^\circ_f(CH_4) + 2\Delta G^\circ_f(O_2)]$$

A partir dos dados no Apêndice 3, escrevemos:

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = [(-394{,}4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237{,}2 \text{ kJ/mol})] - [(-50{,}8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})]$$
$$= -818{,}0 \text{ kJ/mol}$$

(b) A equação é

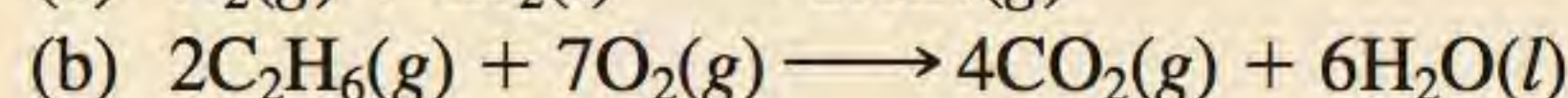
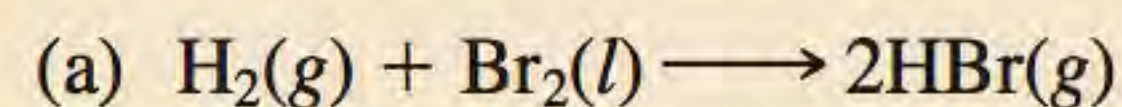
$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = [2\Delta G^\circ_f(Mg) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(MgO)]$$

A partir dos dados no Apêndice 3, escrevemos

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-569{,}6 \text{ kJ/mol})]$$
$$= 1139 \text{ kJ/mol}$$

Problemas semelhantes: 17.17, 17.18.

***Exercício*** Calcule as variações de energia de Gibbs padrão para as seguintes reações a 25°C:

(a) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$
(b) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

## Aplicações da Equação (17.10)

De acordo com a Equação (17.10), precisamos conhecer ambos os valores de $\Delta H$ e de $\Delta S$ para prever o sinal de $\Delta G$. Um valor negativo de $\Delta H$ (uma reação exotérmica) e um valor positivo de $\Delta S$ (uma reação que provoca um aumento do número de microestados do sistema) tendem a fazer $\Delta G$ negativo, ainda que a temperatura também possa influenciar a *direção* de uma reação espontânea. Os quatro resultados possíveis desta relação são:

- Se ambos os valores de $\Delta H$ e $\Delta S$ são positivos, então $\Delta G$ será negativo apenas quando o termo $T\Delta S$ for maior do que $\Delta H$. Esta condição é satisfeita quando $T$ for elevado.
- Se $\Delta H$ é positivo e $\Delta S$ é negativo, $\Delta G$ será sempre positivo, independentemente do valor da temperatura.

**Tabela 17.3** Fatores que afetam o sinal de $\Delta G$ na relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$ | Exemplo |
|---|---|---|---|
| + | + | A reação realiza-se espontaneamente a temperaturas elevadas. A temperaturas baixas, a reação é espontânea no sentido inverso. | $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(s)$ |
| + | − | $\Delta G$ é sempre positivo. A reação é espontânea no sentido inverso para todos os valores de temperatura. | $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$ |
| − | + | $\Delta G$ é sempre negativo. A reação realiza-se espontaneamente para todos os valores de temperatura. | $2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$ |
| − | − | A reação processa-se espontaneamente a temperaturas baixas. A temperaturas elevadas, a reação inversa torna-se espontânea. | $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ |

- Se $\Delta H$ é negativo e $\Delta S$ é positivo, então $\Delta G$ será sempre negativo, independentemente do valor da temperatura.
- Se $\Delta H$ é negativo e $\Delta S$ é negativo, então $\Delta G$ será negativo apenas quando $T\Delta S$ for menor do que $\Delta H$. Esta condição é satisfeita quando $T$ for baixo.

As temperaturas que tornarão $\Delta G$ negativo para o primeiro e último casos dependem dos valores reais de $\Delta H$ e $\Delta S$ do sistema. A Tabela 17.3 resume os efeitos das possibilidades descritas.

### Revisão de conceitos

(a) Sob que circunstâncias uma reação endotérmica irá progredir espontaneamente?

(b) Explique por que, em muitas reações nas quais tanto o reagente como o produto estão na fase de solução, $\Delta H$ com frequência dá uma boa pista acerca da espontaneidade de de uma reação a 298 K.

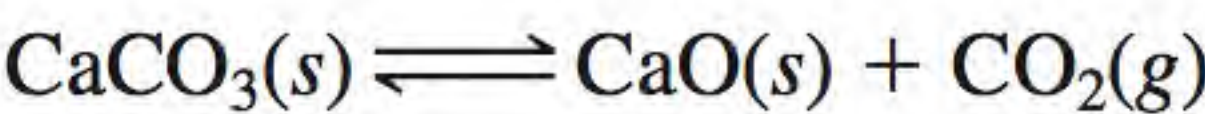
Antes de aplicar a variação de energia livre para prever a espontaneidade de reações, é útil distinguir entre $\Delta G$ e $\Delta G°$. Suponha que realizamos uma reação em solução com todos os reagentes nos seus estados padrão (isto é, todos com concentração 1 *M*). Logo que a reação começa, as condições padrão não existem mais para os reagentes ou produtos porque as suas concentrações são diferentes de 1 *M*. Sob condições de estados não padrão, temos de utilizar o sinal de $\Delta G$ em vez do sinal de $\Delta G°$ para prever a direção da reação. O sinal de $\Delta G°$, por outro lado, indica se a formação de reagentes ou de produtos é ou não favorecida quando o sistema reacional atingir o equilíbrio. Assim, um valor negativo de $\Delta G°$ indica que a reação favorece a formação de produtos, enquanto um valor positivo de $\Delta G°$ indica que haverá mais reagentes do que produtos no equilíbrio.

Vamos considerar agora duas aplicações específicas da Equação (17.10).

Na Seção 17.6 veremos uma equação que relaciona $\Delta G°$ com a constante de equilíbrio *K*.

### Temperatura e reações químicas

O óxido de cálcio (CaO), também chamado cal viva, é uma substância inorgânica extremamente valiosa utilizada na fabricação de aço, na produção do metálico cálcio, na indústria do papel, no tratamento de águas e controle da poluição. É preparada pela decomposição da pedra calcária ($CaCO_3$) em um forno a altas temperaturas:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

A reação é reversível, e CaO combina-se prontamente com $CO_2$ para formar $CaCO_3$. A pressão de $CO_2$ em equilíbrio com $CaCO_3$ e CaO aumenta com a temperatura. Na preparação industrial de cal viva, o sistema nunca é mantido em equi-

A produção de cal viva (CaO) a partir da pedra calcária ($CaCO_3$) em um forno rotativo.

líbrio; em vez disso, $CO_2$ é constantemente removido do forno para deslocar o equilíbrio da esquerda para a direita, promovendo a formação de óxido de cálcio.

A informação prática importante para o químico é a temperatura à qual a decomposição do $CaCO_3$ se torna apreciável (isto é, a temperatura à qual a reação começa a favorecer a formação de produtos). Podemos fazer uma estimativa segura desta temperatura da seguinte maneira. Calculamos primeiro $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação a 25°C, utilizando os valores no Apêndice 3. Para determinar $\Delta H°$, aplicamos a Equação (6.18):

$$\begin{aligned}\Delta H° &= [\Delta H_f°(\text{CaO}) + \Delta H_f°(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f°(\text{CaCO}_3)]\\ &= [(-635{,}6 \text{ kJ/mol}) + (-393{,}5 \text{ kJ/mol})] - (-1206{,}9 \text{ kJ/mol})\\ &= 177{,}8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Em seguida, aplicamos a Equação (17.6) para calcular $\Delta S°$:

$$\begin{aligned}\Delta S° &= [S°(\text{CaO}) + S°(\text{CO}_2)] - S°(\text{CaCO}_3)\\ &= [(39{,}8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (213{,}6 \text{ J/K}\cdot\text{mol})] - (92{,}9 \text{ J/K}\cdot\text{mol})\\ &= 160{,}5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}\end{aligned}$$

Da Equação (17.10)

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

obtemos

$$\begin{aligned}\Delta G° &= 177{,}8 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(160{,}5 \text{ J/K}\cdot\text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right)\\ &= 130{,}0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Visto que $\Delta G°$ é uma quantidade grande e positiva, concluímos que a formação de produtos não é favorecida pela reação a 25°C (ou 298 K). Na verdade, a pressão de $CO_2$ é tão baixa à temperatura ambiente que não pode ser medida. A fim de tornar $\Delta G°$ negativo, temos de encontrar primeiro a temperatura à qual $\Delta G°$ é zero; isto é,

$$0 = \Delta H° - T\Delta S°$$

ou

$$\begin{aligned}T &= \frac{\Delta H°}{\Delta S°}\\ &= \frac{(177{,}8 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{160{,}5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}}\\ &= 1108 \text{ K ou } 835°\text{C}\end{aligned}$$

A uma temperatura mais elevada do que 835°C, $\Delta G°$ torna-se negativo, indicando que a reação favorece agora a formação de CaO e $CO_2$. Por exemplo, a 840°C, ou 1113 K,

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S°\\ &= 177{,}8 \text{ kJ/mol} - (1113 \text{ K})(160{,}5 \text{ J/K}\cdot\text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right)\\ &= -0{,}8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Vale a pena mencionar dois aspectos acerca deste cálculo. Primeiro, utilizamos os valores de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ a 25°C para calcular variações que ocorrem a uma temperatura muito mais elevada. Dado que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ dependem ambos da temperatura, esta aproximação não nos dará um valor acurado de $\Delta G°$, mas é suficientemente boa para uma primeira estimativa. Segundo, não devemos pensar que nada acontece abaixo de 835°C, e que a 835°C o $CaCO_3$ começa subitamente a decompor-se; longe disso. O fato de $\Delta G°$ ser positivo a uma tempe-

ratura abaixo de 835°C não significa que $CO_2$ não seja produzido, mas sim que a pressão do $CO_2$ formado a essa temperatura será inferior a 1 atm (o seu valor padrão; ver Tabela 17.2). Conforme a Figura 17.7 mostra, a pressão de $CO_2$ primeiro aumenta muito devagar com a temperatura; ela torna-se facilmente mensurável acima de 700°C. A importância de 835°C é que se trata da temperatura à qual a pressão de equilíbrio de $CO_2$ atinge o valor de 1 atm. Acima de 835°C, a pressão de equilíbrio de $CO_2$ excede 1 atm.

**A constante de equilíbrio desta reação é $K_P = P_{CO_2}$.**

**Figura 17.7** Pressão de equilíbrio de $CO_2$ em função da temperatura durante a decomposição de $CaCO_3$. Esta curva é calculada supondo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ da reação não variam com a temperatura.

## Transições de fase

À temperatura em que uma transição de fase ocorre (isto é, no ponto de fusão ou no ponto de ebulição), o sistema está em equilíbrio ($\Delta G = 0$), portanto, a Equação (17.10) torna-se

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

ou

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Vamos considerar o equilíbrio gelo-água. Para a transição gelo ⟶ água, $\Delta H$ é a entalpia molar de fusão (ver Tabela 11.8) e $T$ é o ponto de fusão. A variação de entropia é, portanto,

$$\Delta S_{\text{gelo}\rightarrow\text{água}} = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = 22{,}0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

**A fusão do gelo é um processo endotérmico ($\Delta H$ é positivo) e o congelamento da água é um processo exotérmico ($\Delta H$ é negativo).**

Assim, quando 1 mol de gelo funde a 0°C, há um aumento de entropia de 22,0 J/K · mol. O aumento de entropia é consistente com o aumento de microestados quando se transita do sólido para o líquido. Inversamente, para a transição água ⟶ gelo, a diminuição de entropia é dada por

$$\Delta S_{\text{água}\rightarrow\text{gelo}} = \frac{-6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = -22{,}0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Em laboratório, realizamos normalmente variações unidirecionais, isto é, transições do gelo para a água ou da água para o gelo. Podemos calcular a variação de entropia em cada caso utilizando a equação $\Delta S = \Delta H/T$, desde que a temperatura permaneça em 0°C. Podemos aplicar o mesmo procedimento para a transição água ⟶ vapor. Neste caso, $\Delta H$ é a entalpia de vaporização e $T$ é o ponto de ebulição da água. O Exemplo 17.5 examina as transições de fase do benzeno.

## Exemplo 17.5

As entalpias molares de fusão e de vaporização do benzeno são 10,9 kJ/mol e 31,0 kJ/mol, respectivamente. Calcule as variações de entropia para as transições sólido ⟶ líquido e líquido ⟶ vapor do benzeno. A 1 atm, o benzeno funde a 5,5°C e ferve a 80,1°C.

***Estratégia*** As formas sólida e líquida do benzeno estão em equilíbrio no ponto de fusão, portanto, $\Delta G = 0$. Da Equação (17.10), temos $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ ou $\Delta S = \Delta H/T$. Para calcular a variação de entropia para a transição sólido ⟶ líquido do benzeno, escrevemos $\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus}/T_f$. $\Delta H_{fus}$ é positivo para um processo endotérmico, assim, $\Delta S_{fus}$ também é positivo como esperado para uma transição de um sólido para um líquido. O mesmo procedimento se aplica à transição líquido ⟶ vapor do benzeno. Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

(*Continua*)

Benzeno líquido e sólido em equilíbrio a 5,5°C.

(*Continuação*)

***Resolução*** A variação de entropia para a fusão de 1 mol de benzeno a 5,5°C é

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} = \frac{(10,9 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(5,5 + 273) \text{ K}} = 39,1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

De modo semelhante, a variação de entropia para vaporizar 1 mol de benzeno a 80,1°C é

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = \frac{(31,0 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(80,1 + 273) \text{ K}} = 87,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

***Comentário*** Como a vaporização cria mais microestados do que o processo de fusão, $\Delta S_{vap} > \Delta S_{fus}$.

Problema semelhante: 17.64.

***Exercício*** As entalpias molares de fusão e de vaporização do argônio são 1,3 kJ/mol e 6,3 kJ/mol, e os pontos de fusão e de ebulição são −190°C e −186°C, respectivamente. Calcule as variações de entropia de fusão e de vaporização.

### *Revisão de conceitos*

Considere a sublimação do iodo ($I_2$) a 45°C no recipiente fechado mostrado a seguir. Se a entalpia de sublimação for 62,4 kJ/mol, qual é o $\Delta S$ da sublimação?

## 17.6 Energia livre e equilíbrio químico

Conforme mencionado, durante uma reação química, nem todos os reagentes e produtos estarão nos seus estados padrão. Assim, a relação entre $\Delta G$ e $\Delta G°$, a qual pode ser derivada pela termodinâmica, é

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad (17.13)$$

Repare que as unidades de $\Delta G$ e $\Delta G°$ são kJ/mol, onde a unidade "por mol" anula a de $R$.

onde $R$ é a constante dos gases (8,314 J/K · mol), $T$ é a temperatura absoluta da reação e $Q$ é o quociente de reação (ver p. 641). Vemos que $\Delta G$ depende de duas quantidades: $\Delta G°$ e $RT \ln Q$. Para uma dada reação à temperatura $T$, o valor de

$\Delta G°$ é fixo, mas o de $RT \ln Q$ não, porque $Q$ varia de acordo com a composição da mistura reacional. Vamos considerar dois casos especiais:

**Caso 1:** Um grande valor negativo de $\Delta G°$ tenderá a fazer $\Delta G$ também negativo. Assim, a reação global se realizará da esquerda para a direita até que se forme uma quantidade significativa de produto. Nesta altura, o termo $RT \ln Q$ se tornará suficientemente positivo para compensar o valor negativo do termo $\Delta G°$ em magnitude.

**Caso 2:** Um grande valor positivo do termo $\Delta G°$ tenderá a fazer $\Delta G$ também positivo. Assim, a reação global se realizará da direita para a esquerda até que se forme uma quantidade significativa de reagente. Nesta altura, o termo $RT \ln Q$ se tornará suficientemente negativo para compensar o valor positivo do termo $\Delta G°$ em magnitude.

No equilíbrio, por definição, $\Delta G = 0$ e $Q = K$, em que $K$ é a constante de equilíbrio. Assim,

Mais cedo ou mais tarde uma reação reversível atingirá o equilíbrio.

$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$

ou

$$\Delta G° = -RT \ln K \tag{17.14}$$

Nesta equação, $K_p$ é utilizado para gases e $K_c$ para reações em solução. Note que quanto maior for $K$, mais negativo será $\Delta G°$. A Equação (17.14) é uma das equações termodinâmicas mais importantes para os químicos porque permite determinar a constante de equilíbrio de uma reação se soubermos a variação de energia de Gibbs padrão e vice-versa.

É importante ressaltar que a Equação (17.14) relaciona a constante de equilíbrio com a variação de energia de Gibbs *padrão* $\Delta G°$ e não com a variação de energia de Gibbs *real* $\Delta G$. A variação real de energia de Gibbs do sistema se altera à medida que a reação progride e torna-se zero no equilíbrio. Por outro lado, $\Delta G°$ é uma constante para uma determinada reação a uma dada temperatura. A Figura 17.8 mostra gráficos da energia de Gibbs de um sistema reacional em função do progresso da reação para dois tipos de reação. Como podemos ver, se $\Delta G° < 0$, os produtos são favorecidos em relação aos reagentes no equilíbrio.

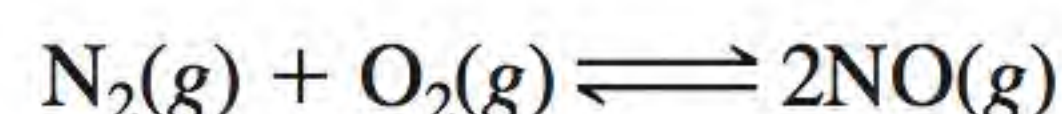
**Figura 17.8** (a) $\Delta G° < 0$. No equilíbrio, há uma conversão significativa dos reagentes em produtos. (b) $\Delta G° > 0$. No equilíbrio, os reagentes são favorecidos em relação aos produtos. Em ambos os casos, a reação global realiza-se da esquerda para a direita em direção ao equilíbrio (reagentes para produtos) se $Q < K$, e da direita para a esquerda (produtos para reagentes) se $Q > K$. No equilíbrio, $Q = K$.

**Tabela 17.4** Relação entre $\Delta G°$ e $K$ como previsto pela Equação $\Delta G° = -RT \ln K$

| K | ln K | ΔG° | Comentários |
|---|---|---|---|
| $> 1$ | Positivo | Negativo | No equilíbrio, os produtos são favorecidos em relação aos reagentes. |
| $= 1$ | 0 | 0 | No equilíbrio, os produtos e os reagentes são igualmente favorecidos. |
| $< 1$ | Negativo | Positivo | No equilíbrio, os reagentes são favorecidos em relação aos produtos. |

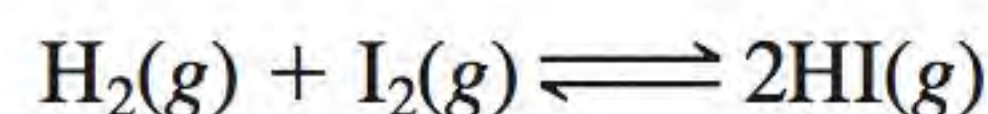
Inversamente, se $\Delta G° > 0$, haverá mais reagentes do que produtos no equilíbrio. A Tabela 17.4 resume as três relações possíveis entre $\Delta G°$ e $K$, conforme previsto pela Equação (17.14). Lembre-se desta diferença importante: é o sinal de $\Delta G$ e não o de $\Delta G°$ que determina a direção da espontaneidade de uma reação. O sinal de $\Delta G°$ apenas indica as quantidades relativas de produtos e reagentes quando o equilíbrio for atingido e não a direção da reação global.

Para reações que tenham constantes de equilíbrio muito grandes ou muito pequenas, é geralmente muito difícil, se não impossível, medir os valores de $K$ por meio do registro das concentrações de todas as espécies reacionais. Considere, por exemplo, a formação do óxido de nitrogênio a partir de nitrogênio e oxigênio:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

A 25°C, a constante de equilíbrio $K_P$ é

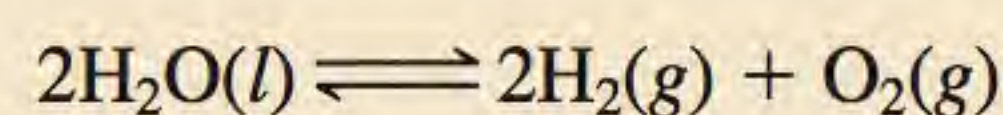
$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2}P_{O_2}} = 4,0 \times 10^{-31}$$

O valor muito pequeno de $K_P$ significa que a concentração de NO no equilíbrio será extremamente baixa. Neste caso, a constante de equilíbrio é obtida de forma mais conveniente a partir de $\Delta G°$. (Como vimos, $\Delta G°$ pode ser calculado a partir de $\Delta H°$ e $\Delta S°$.) Por outro lado, a constante de equilíbrio para a formação do iodeto de hidrogênio a partir de hidrogênio e iodo aproxima-se da unidade à temperatura ambiente:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Para esta reação, é mais fácil medir $K_p$ e então calcular $\Delta G°$ utilizando a Equação (17.14) do que medir $\Delta H°$ e $\Delta S°$ e usar a Equação (17.10).

Os Exemplos 17.6-17.8 ilustram o uso das Equações (17.13) e (17.14).

## Exemplo 17.6

Utilizando os dados no Apêndice 3, calcule a constante de equilíbrio ($K_p$) da seguinte reação a 25°C:

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

***Estratégia*** De acordo com a Equação (17.14), a constante de equilíbrio da reação está relacionada com a variação de energia de Gibbs padrão; isto é, $\Delta G° = -RT \ln K$. Assim, primeiro calculamos $\Delta G°$ seguindo o procedimento do Exemplo 17.4. Então, podemos calcular $K_P$. Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

***Resolução*** De acordo com a Equação (17.12),

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{reac} &= [2\Delta G^\circ_f(H_2) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(H_2O)] \\ &= [(2)(0\ kJ/mol) + (0\ kJ/mol)] - [(2)(-237{,}2\ kJ/mol)] \\ &= 474{,}4\ kJ/mol\end{aligned}$$

Utilizando a Equação (17.14)

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{reac} &= -RT \ln K_P \\ 474{,}4\ kJ/mol \times \frac{1000\ J}{1\ kJ} &= -(8{,}314\ J/K \cdot mol)(298\ K) \ln K_P \\ \ln K_P &= -191{,}5 \\ K_P &= e^{-191{,}5} = 7 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

Para calcular $K_P$, introduza −191,5 na sua calculadora e depois pressione a tecla "e" ou "inv(erse) ln x."

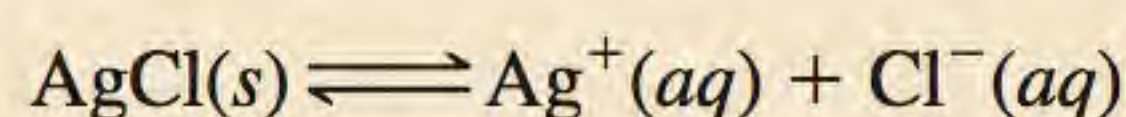
***Comentário*** Esta constante de equilíbrio extremamente pequena é consistente com o fato de a água não se decompor espontaneamente em hidrogênio e oxigênio gasosos a 25°C. Assim, um grande valor positivo de $\Delta G^\circ$ favorece os reagentes em relação aos produtos.

Problemas semelhantes: 17.23 e 17.26.

***Exercício*** Calcule a constante de equilíbrio ($K_p$) da reação a 25°C.

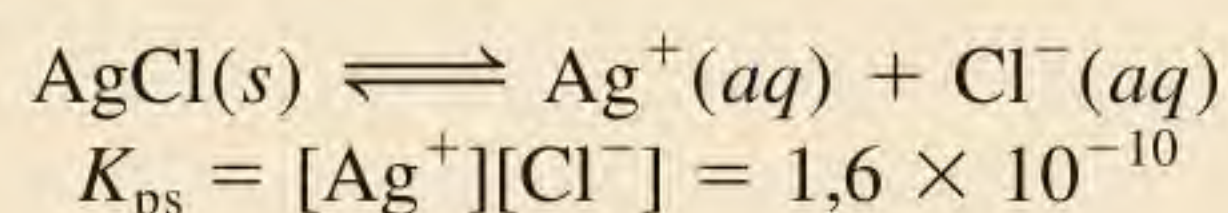
$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

## Exemplo 17.7

No Capítulo 16 discutimos o produto de solubilidade de substâncias ligeiramente solúveis. Utilizando o produto de solubilidade do cloreto de prata a 25°C ($1{,}6 \times 10^{-10}$), calcule $\Delta G^\circ$ para a reação

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

***Estratégia*** De acordo com a Equação (17.14), a constante de equilíbrio da reação está relacionada com a variação de energia livre padrão; isto é, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Visto que se trata de um equilíbrio heterogêneo, o produto de solubilidade ($K_{ps}$) é a constante de equilíbrio. Calculamos a variação de energia livre padrão a partir do valor de $K_{ps}$ do AgCl. Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

***Resolução*** O equilíbrio de solubilidade do AgCl é

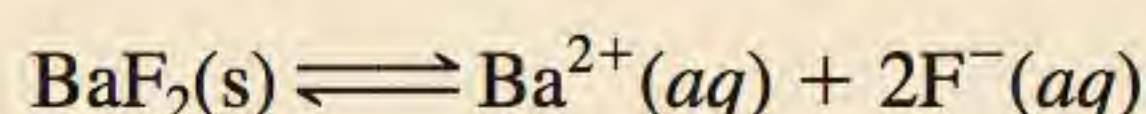
$$\begin{aligned}AgCl(s) &\rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \\ K_{ps} &= [Ag^+][Cl^-] = 1{,}6 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

Utilizando a Equação (17.14), obtemos:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8{,}314\ J/K \cdot mol)(298\ K) \ln (1{,}6 \times 10^{-10}) \\ &= 5{,}6 \times 10^4\ J/mol \\ &= 56\ kJ/mol\end{aligned}$$

***Comentário*** O grande valor positivo de $\Delta G^\circ$ indica que AgCl é ligeiramente solúvel e que o equilíbrio está deslocado em grande parte para a esquerda.

Problema semelhante: 17.25.

***Exercício*** Calcule $\Delta G^\circ$ para o processo a seguir a 25°C:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

O valor de $K_{ps}$ do $BaF_2$ é $1{,}7 \times 10^{-6}$.

### Exemplo 17.8

A constante de equilíbrio ($K_P$) da reação

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

é 0,113 a 298 K, a qual corresponde a uma variação de energia de Gibbs padrão de 5,40 kJ/mol. Em uma certa experiência, as pressões iniciais são $P_{NO_2} = 0{,}122$ atm e $P_{N_2O_4} = 0{,}453$ atm. Calcule $\Delta G$ para a reação a estas pressões e preveja a direção da reação global até atingir o equilíbrio.

***Estratégia*** A partir das informações dadas, vemos que nem o reagente nem o produto estão no seu estado padrão de 1 atm. Para determinar a direção da reação global, temos que calcular a variação de energia de Gibbs em condições não padrão ($\Delta G$) utilizando a Equação (17.13) e o valor de $\Delta G°$ dado. Note que as pressões parciais são expressas como grandezas adimensionais no quociente de reação $Q_P$ porque foram divididas pelo valor padrão de 1 atm (ver p. 629 e Tabela 17.2).

***Resolução*** A Equação (17.13) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G° + RT \ln Q_P \\ &= \Delta G° + RT \ln \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \\ &= 5{,}40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0{,}122)^2}{0{,}453} \\ &= 5{,}40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8{,}46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3{,}06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3{,}06 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Como $\Delta G < 0$, a reação global prossegue da esquerda para a direita para atingir o equilíbrio.

***Comentário*** Note que, embora $\Delta G° > 0$, a reação pode favorecer inicialmente a formação do produto se houver uma concentração pequena (pressão) do produto em relação à do reagente. Confirme a previsão mostrando que $Q_p < K_p$.

Problemas semelhantes: 17.27 e 17.28.

***Exercício*** O $K_P$ da reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ é $4{,}3 \times 10^{-4}$ a 375°C. Em uma experiência, as pressões iniciais são $P_{H_2} = 0{,}40$ atm, $P_{N_2} = 0{,}86$ atm e $P_{NH_3} = 4{,}4 \times 10^{-3}$ atm. Calcule $\Delta G$ para a reação e preveja a direção da reação global.

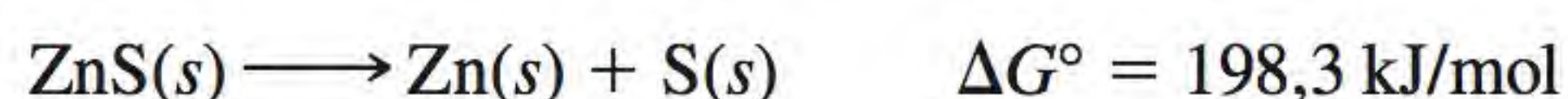
***Revisão de conceitos***

Uma reação tem $\Delta H°$ positivo e $\Delta S°$ negativo. A constante de equilíbrio ($K$) desta reação é maior do que 1, igual a 1 ou menor do que 1?

## 17.7 Termodinâmica nos sistemas vivos

Muitas reações bioquímicas têm um valor positivo de $\Delta G°$, contudo, são essenciais para a manutenção da vida. Nos sistemas vivos, estas reações são acopladas a um processo energeticamente favorável, isto é, um processo que tem um valor negativo de $\Delta G°$. O princípio das *reações acopladas* baseia-se em um conceito simples: podemos utilizar uma reação termodinamicamente favorável para promover uma reação não favorável. Considere um processo industrial. Suponha que desejamos extrair zinco do minério esfalerita (ZnS). A reação seguinte não funcionará porque tem um grande valor positivo de $\Delta G°$:

$$ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) \qquad \Delta G° = 198{,}3 \text{ kJ/mol}$$

QUÍMICA EM AÇÃO

## A termodinâmica de um elástico

Todos conhecemos a utilidade de um elástico. Mas nem todas as pessoas sabem que um elástico possui algumas propriedades termodinâmicas muito importantes baseadas na sua estrutura.

Você pode realizar facilmente as seguintes experiências com um elástico que tenha pelo menos 0,5 cm de largura. Estique rapidamente o elástico e encoste-o nos seus lábios. Você sentirá um leve aquecimento. A seguir, inverta o processo. Estique o elástico e mantenha-o esticado durante alguns segundos. Então, alivie rapidamente a tensão e encoste o elástico nos seus lábios. Desta vez você sentirá um leve resfriamento. Uma análise termodinâmica destas duas experiências indica algo sobre a estrutura molecular da borracha.

(a) (b)

(a) Moléculas de borracha no seu estado normal. Repare no alto nível de desordem e no grande número de microestados (entropia elevada). (b) Sob tensão, as moléculas alinham-se de modo ordenado e o número de microestados diminui (entropia baixa).

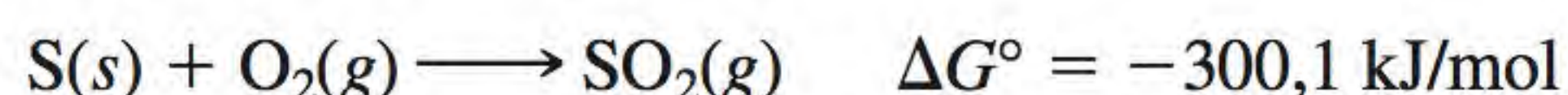
Rearranjando a Equação (17.10) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), obtemos

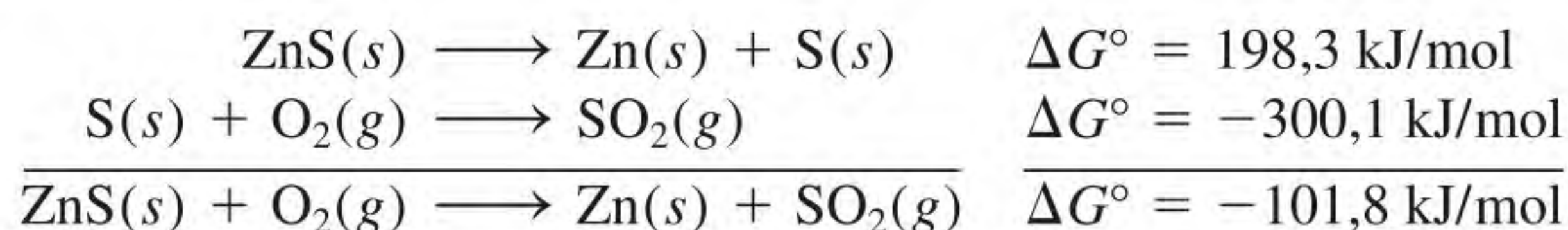
$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

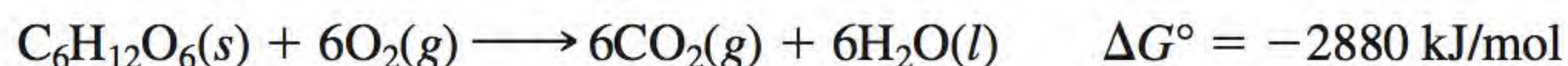
O aquecimento (um processo exotérmico) devido ao alongamento significa que $\Delta H < 0$, e uma vez que o alongamento não é espontâneo (isto é, $\Delta G > 0$ e $-\Delta G < 0$), $T\Delta S$ tem de ser negativo. Como a temperatura absoluta, $T$, é sempre positiva, concluímos que $\Delta S$, devido ao alongamento, tem de ser negativo. Logo, a borracha no seu estado natural é mais desordenada (tem mais microestados) do que quando se encontra sob tensão.

Quando a tensão é removida, o elástico esticado retorna espontaneamente à sua forma original; isto é, $\Delta G$ é negativo e $-\Delta G$ é positivo. O resfriamento indica que se trata de um processo endotérmico ($\Delta H > 0$), de modo que $T\Delta S$ é positivo. Assim, a entropia do elástico aumenta quando passa do estado esticado para o estado natural.

Por outro lado, a combustão do enxofre para formar dióxido de enxofre é favorável devido ao seu grande valor negativo de $\Delta G°$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G° = -300,1 \text{ kJ/mol}$$

Pelo acoplamento dos dois processos, conseguimos realizar a separação do zinco a partir do sulfeto zinco. Na prática, isso significa aquecer ZnS em contato com o ar de modo que a tendência do S para formar $SO_2$ promova a decomposição de ZnS:

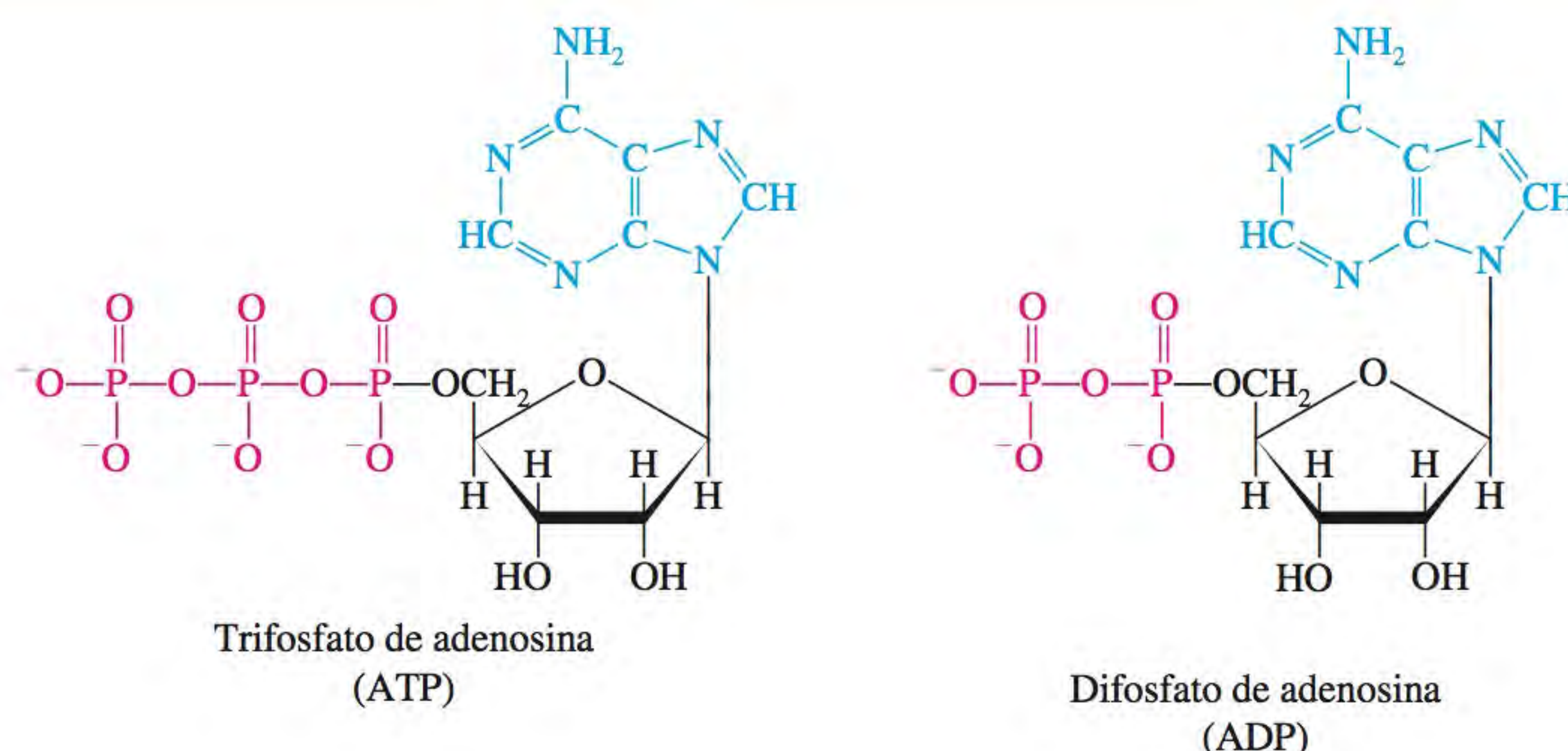
$$\begin{array}{rcll} ZnS(s) & \longrightarrow & Zn(s) + S(s) & \Delta G° = 198,3 \text{ kJ/mol} \\ S(s) + O_2(g) & \longrightarrow & SO_2(g) & \Delta G° = -300,1 \text{ kJ/mol} \\ \hline ZnS(s) + O_2(g) & \longrightarrow & Zn(s) + SO_2(g) & \Delta G° = -101,8 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

As reações acopladas desempenham um papel crucial na nossa sobrevivência. Nos sistemas biológicos, as enzimas facilitam uma vasta variedade de reações não espontâneas. Por exemplo, no corpo humano, as moléculas dos alimentos, representadas pela glicose ($C_6H_{12}O_6$), são convertidas em dióxido de carbono e água durante o metabolismo com uma liberação substancial de energia de Gibbs:

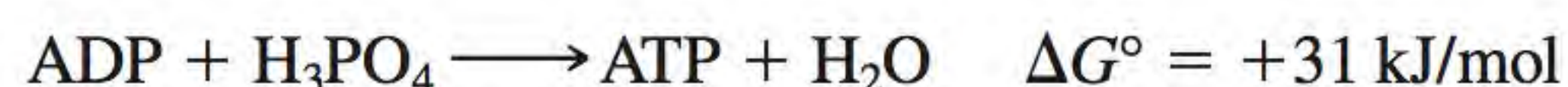
$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta G° = -2880 \text{ kJ/mol}$$

Em uma célula viva, esta reação não ocorre em uma única etapa (como seria ao queimar glicose em uma chama); em vez disso, a molécula de glicose é quebrada com a ajuda de enzimas em uma série de etapas. Grande parte da energia livre liberada ao longo do processo é utilizada para sintetizar trifosfato de adenosina

Uma analogia mecânica para reações acopladas. Podemos fazer o peso menor mover-se para cima (um processo não espontâneo) por meio do seu acoplamento com a queda de um peso maior.

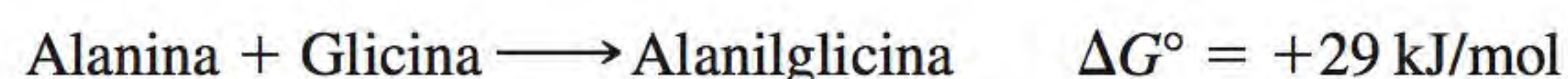
**Figura 17.9** Estrutura de ATP e ADP em formas ionizadas. O grupo adenina está em azul, o grupo ribose em preto e o grupo fosfato em vermelho. Note que o ADP tem um grupo fosfato a menos do que o ATP.

Trifosfato de adenosina (ATP)

Difosfato de adenosina (ADP)

(ATP, de "adenosine triphosphate") a partir de difosfato de adenosina (ADP, de "adenosine diphosphate") e ácido fosfórico (Figura 17.9):

$$\text{ADP} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{ATP} + H_2O \qquad \Delta G° = +31\ \text{kJ/mol}$$

A função do ATP é armazenar energia de Gibbs até que seja requerida pelas células. Em condições apropriadas, o ATP sofre hidrólise para dar ADP e ácido fosfórico, com uma liberação de 31 kJ/mol de energia de Gibbs, que pode ser utilizada para promover reações energeticamente não favoráveis, como a síntese de proteínas.

As proteínas são polímeros constituídos por aminoácidos. A síntese em etapas de uma molécula de proteína envolve a ligação de aminoácidos. Considere a formação do dipeptídeo (uma unidade de dois aminoácidos) alanilglicina a partir de alanina e glicina. Esta reação representa a primeira etapa na síntese de uma molécula de proteína:

$$\text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{Alanilglicina} \qquad \Delta G° = +29\ \text{kJ/mol}$$

Como vemos, esta reação não favorece a formação do produto e, portanto, apenas um pouco do dipeptídeo se formaria no equilíbrio. No entanto, com a ajuda de uma enzima, a reação é acoplada à hidrólise do ATP como segue:

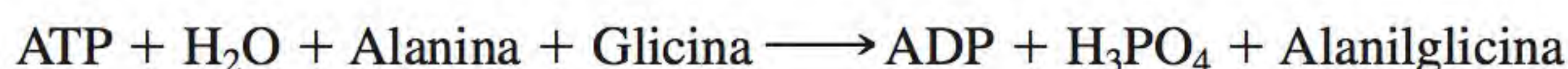
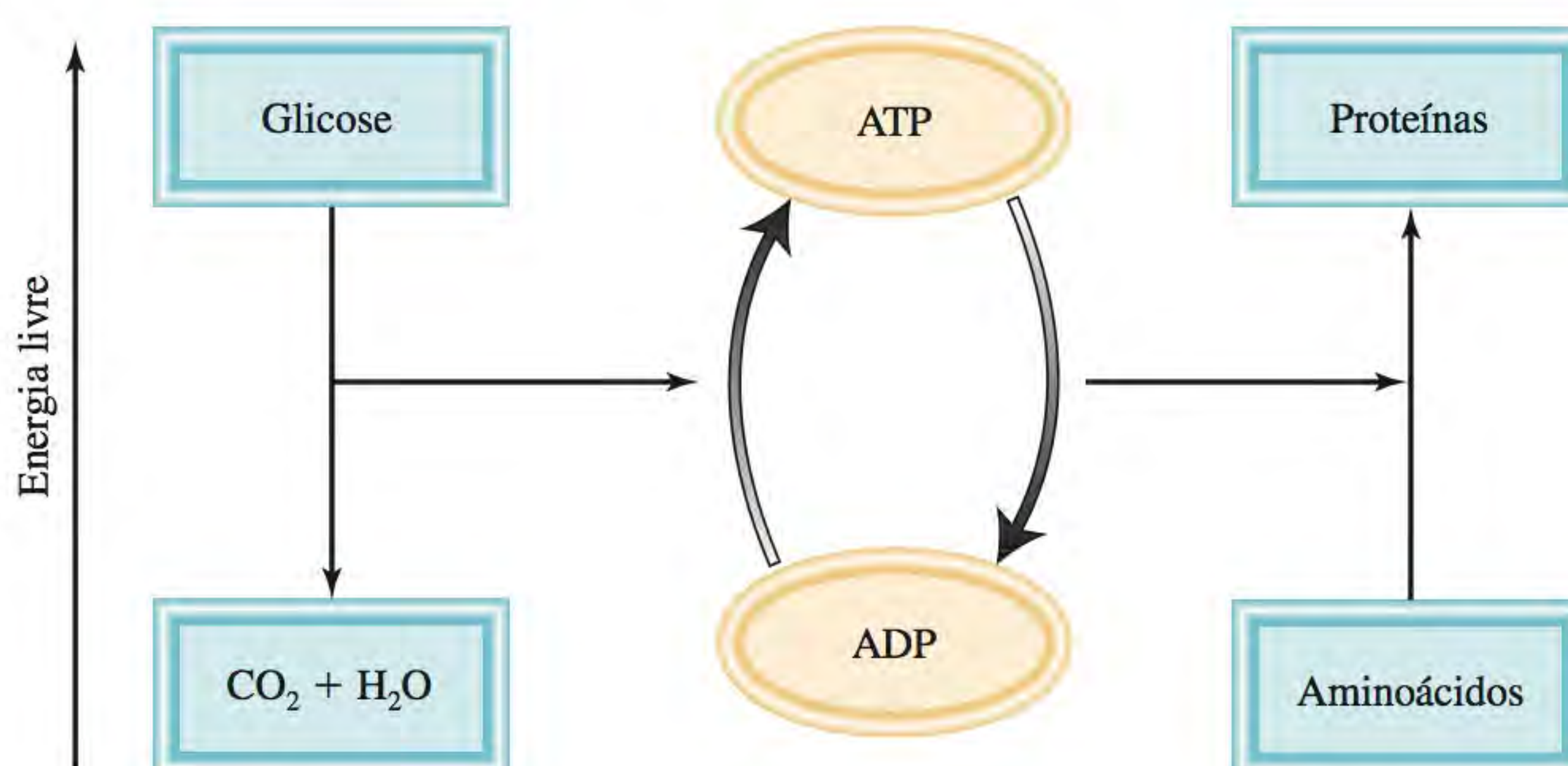
$$\text{ATP} + H_2O + \text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{ADP} + H_3PO_4 + \text{Alanilglicina}$$

A variação global de energia livre é dada por $\Delta G° = -31$ kJ/mol + 29 kJ/mol = $-2$ kJ/mol, o que significa que a reação acoplada favorece agora a formação do produto, e uma quantidade apreciável de alanilglicina será formada sob esta condição. A Figura 17.10 mostra as interconversões ATP-ADP que atuam como armazenamento de energia (a partir do metabolismo) e liberação de energia livre (a partir da hidrólise do ATP) para promover reações essenciais.



**Figura 17.10** Representação esquemática da síntese de ATP e reações acopladas em sistemas vivos. A conversão da glicose em dióxido de carbono e água durante o metabolismo libera energia livre. A energia livre liberada é utilizada para converter ADP em ATP. As moléculas de ATP são então utilizadas como uma fonte de energia para promover reações desfavoráveis, como a síntese de proteínas a partir de aminoácidos.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $S = k \ln W$ | (17.1) | Relaciona a entropia com o número de microestados. |
| $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0$ | (17.4) | Segunda lei da termodinâmica (processos espontâneos). |
| $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = 0$ | (17.5) | Segunda lei da termodinâmica (processos de equilíbrio). |
| $\Delta S^\circ_{reac} = \Sigma n S^\circ$ (produtos) $- \Sigma m S^\circ$ (reagentes) | (17.7) | Variação de entropia padrão de uma reação. |
| $G = H - TS$ | (17.9) | Definição da energia livre de Gibbs. |
| $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ | (17.10) | Variação de energia livre à temperatura constante. |
| $\Delta G^\circ_{reac} = \Sigma n \Delta G^\circ f$ (produtos) $- \Sigma m \Delta G^\circ_f$ (reagentes) | (17.12) | Variação de energia livre padrão de uma reação. |
| $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ | (17.13) | Relação entre a variação de energia livre e a variação de energia livre padrão e o quociente de reação. |
| $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ | (17.14) | Relação entre a variação de energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. A entropia é descrita como uma medida das diferentes formas pelas quais um sistema pode dispersar a sua energia. Qualquer processo espontâneo tem de levar a um aumento na entropia do universo (segunda lei da termodinâmica).
2. A entropia padrão de uma reação química pode ser calculada a partir das entropias absolutas de reagentes e produtos.
3. A terceira lei da termodinâmica estabelece que a entropia de uma substância perfeitamente cristalina é zero à temperatura de 0 K. Esta lei permite medir as entropias absolutas das substâncias.
4. Nas condições de temperatura e pressão constantes, a variação de energia livre $\Delta G$ é menor do que zero para processos espontâneos e maior do que zero para processos não espontâneos. Em um processo de equilíbrio, $\Delta G = 0$.
5. Para um processo químico ou físico à temperatura e pressão constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esta equação pode ser utilizada para prever a espontaneidade de um processo.
6. A variação de energia livre padrão de uma reação, $\Delta G^\circ$, pode ser calculada a partir das energias livres padrão de formação de reagentes e produtos.
7. A constante de equilíbrio de uma reação e a variação de energia livre padrão da reação estão relacionadas pela equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
8. Muitas reações biológicas são não espontâneas. Elas são conduzidas pela hidrólise do ATP, para a qual $\Delta G^\circ$ é negativo.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Processos espontâneos e entropia

***Questões de revisão***

**17.1** Explique o que significa um processo espontâneo. Dê dois exemplos de processos espontâneos e dois de processos não espontâneos.

**17.2** Quais dos processos seguintes são espontâneos e quais são não espontâneos? (a) dissolução de sal de cozinha (NaCl) em sopa quente; (b) escalada do Monte Everest; (c) dispersão da fragrância quando se abre a tampa de um frasco de perfume em uma sala; (d) separação do hélio e neônio de uma mistura dos gases.

**17.3** Quais dos seguintes processos são espontâneos e quais são não espontâneos a uma dada temperatura?

(a) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(aq)$ solução saturada

(b) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(aq)$ solução insaturada

(c) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(aq)$ solução supersaturada

**17.4** Defina entropia. Quais são as unidades de entropia?

### *Problemas*

**17.5** Como varia a entropia de um sistema em cada um dos seguintes processos?

(a) Um sólido funde.
(b) Um líquido congela.
(c) Um líquido ferve.
(d) Um vapor converte-se em um sólido.
(e) Um vapor condensa-se.
(f) Um sólido sublima.
(g) A ureia dissolve-se em água.

**17.6** Considere a Figura17.1. Como o volume dos dois balões é igual, a probabilidade de encontrar uma molécula em qualquer um dos balões é de $\frac{1}{2}$. Calcule a probabilidade de todas as moléculas ficarem no mesmo balão se o número for (a) 2, (b) 100 e (c) $6 \times 10^{23}$. Com base nos seus resultados, por que a situação mostrada na Figura 17.1(b) não ocorrerá em um sistema macroscópico?

## Segunda lei da termodinâmica

### *Questões de revisão*

**17.7** Enuncie a segunda lei da termodinâmica em palavras e expresse-a matematicamente.

**17.8** Enuncie a terceira lei da termodinâmica e explique a sua utilidade no cálculo de valores de entropia.

### *Problemas*

**17.9** Para cada par de substâncias listadas a seguir, escolha a que tem o maior valor de entropia padrão a 25°C. Na comparação utiliza-se a mesma quantidade molar. Explique a base da sua escolha. (a) $Li(s)$ ou $Li(l)$; (b) $C_2H_5OH(l)$ ou $CH_3OCH_3(l)$ (*Sugestão:* que molécula pode ter ligações de hidrogênio?); (c) $Ar(g)$ ou $Xe(g)$; (d) $CO(g)$ ou $CO_2(g)$; (e) $O_2(g)$ ou $O_3(g)$; (f) $NO_2(g)$ ou $N_2O_4(g)$.

**17.10** Disponha as seguintes substâncias (1 mol cada) em ordem crescente de entropia a 25°C: (a) $Ne(g)$, (b) $SO_2(g)$, (c) $Na(s)$, (d) $NaCl(s)$, (e) $H_2(g)$. Explique seu arranjo.

**17.11** Calcule as variações de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C, utilizando os dados no Apêndice 3:

(a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

(b) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

**17.12** Calcule as variações de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C, utilizando os dados no Apêndice 3:

(a) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g)$

(b) $2Al(s) + 3ZnO(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3Zn(s)$

(c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

**17.13** Sem consultar o Apêndice 3, preveja se a variação de entropia é positiva ou negativa para as seguintes reações. Explique suas previsões.

(a) $2KClO_4(s) \longrightarrow 2KClO_3(s) + O_2(g)$

(b) $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$

(c) $2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$

(d) $N_2(g) \longrightarrow 2N(g)$

**17.14** Diga se o sinal da variação de entropia esperado para cada um dos seguintes processos será positivo ou negativo e explique as suas previsões.

(a) $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$

(b) $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

(c) $H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$

(d) $U(s) + 3F_2(g) \longrightarrow UF_6(s)$

## Energia livre de Gibbs

### *Questões de revisão*

**17.15** Defina energia de Gibbs. Quais são as suas unidades?

**17.16** Por que é mais conveniente prever a direção de uma reação em termos de $\Delta G_{sis}$ em vez de $\Delta S_{univ}$? Em que condições $\Delta G_{sis}$ pode ser usado para prever a espontaneidade de uma reação?

### *Problemas*

**17.17** Calcule $\Delta G°$ para as seguintes reações a 25°C:

(a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

(b) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

(c) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

(*Sugestão:* considere as energias livres padrão de formação dos reagentes e produtos no Apêndice 3.)

**17.18** Calcule $\Delta G°$ para as seguintes reações a 25°C:

(a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$

(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

(c) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Veja os dados termodinâmicos no Apêndice 3.

**17.19** A partir dos valores de $\Delta H$ e $\Delta S$, preveja quais das seguintes reações a 25°C seriam espontâneas: Reação A: $\Delta H = 10{,}5$ kJ/mol, $\Delta S = 30$ J/K · mol; Reação B: $\Delta H = 1{,}8$ kJ/mol, $\Delta S = -113$ J/K · mol. Se alguma das reações for não espontânea a 25°C, a que temperatura ela poderia tornar-se espontânea?

**17.20** Determine as temperaturas às quais as reações com os seguintes valores de $\Delta H$ e $\Delta S$ se tornariam espontâneas: (a) $\Delta H = -126$ kJ/mol, $\Delta S = 84$ J/K · mol; (b) $\Delta H = -11{,}7$ kJ/mol, $\Delta S = -105$ J/K · mol.

## Energia livre e equilíbrio químico

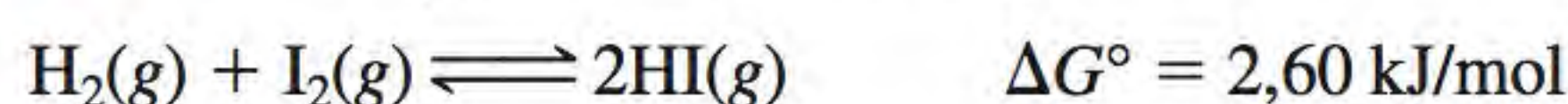
### *Questões de revisão*

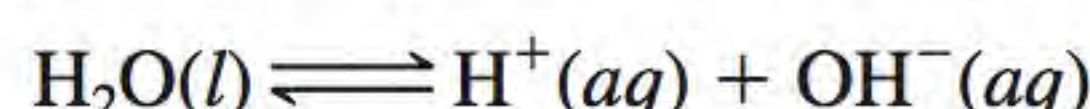
**17.21** Explique a diferença entre $\Delta G$ e $\Delta G°$.

**17.22** Explique por que a Equação (17.14) é de grande importância em química.

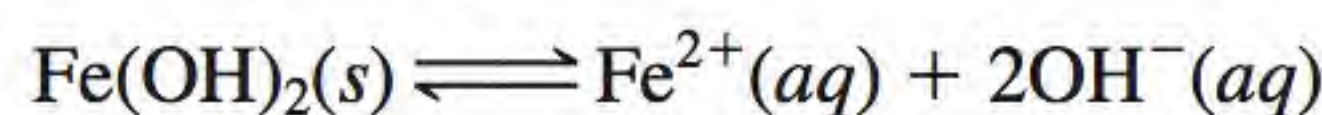
### *Problemas*

**17.23** Calcule $K_p$ para a seguinte reação a 25°C:

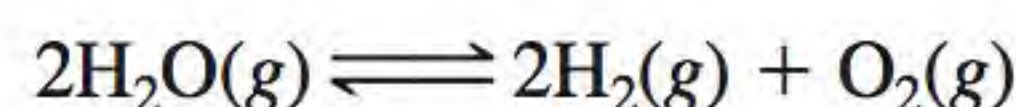
$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \Delta G° = 2{,}60 \text{ kJ/mol}$$

**17.24** $K_w$ é $1{,}0 \times 10^{-14}$ para a autoionização da água a 25°C:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Qual é o valor de $\Delta G°$ para o processo?

**17.25** Considere a reação seguinte a 25°C:

$$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Calcule $\Delta G°$ da reação. $K_{ps}$ para $Fe(OH)_2$ é $1{,}6 \times 10^{-14}$.

**17.26** Calcule $\Delta G°$ e $K_p$ para a seguinte reação em equilíbrio a 25°C.

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

**17.27** (a) Calcule $\Delta G°$ e $K_p$ para a seguinte reação em equilíbrio a 25°C. Os valores de $\Delta G_f°$ são 0 para $Cl_2(g)$, −286 kJ/mol para $PCl_3(g)$ e −325 kJ/mol para $PCl_5(g)$.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

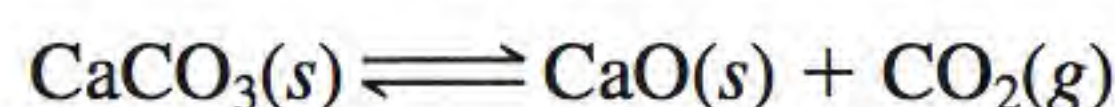
(b) Calcule $\Delta G$ da reação se as pressões parciais da mistura inicial forem $P_{PCl_5} = 0{,}0029$ atm, $P_{PCl_3} = 0{,}27$ atm e $P_{PCl_2} = 0{,}40$ atm.

**17.28** A constante de equilíbrio ($K_P$) da reação

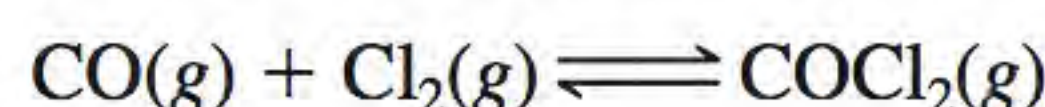
$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

é 4,40 a 2000 K. (a) Calcule $\Delta G°$ da reação. (b) Calcule $\Delta G$ quando as pressões parciais forem $P_{H_2} = 0{,}25$ atm, $P_{CO_2} = 0{,}78$ atm, $P_{H_2O} = 0{,}66$ atm e $P_{CO} = 1{,}20$ atm.

**17.29** Considere a decomposição do carbonato de cálcio:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule a pressão de $CO_2$ em atm em um processo de equilíbrio (a) a 25°C e (b) a 800°C. Suponha que $\Delta H° = 177{,}8$ kJ/mol e $\Delta S° = 160{,}5$ J/K · mol nesse intervalo de temperatura.

**17.30** A constante de equilíbrio $K_P$ da reação

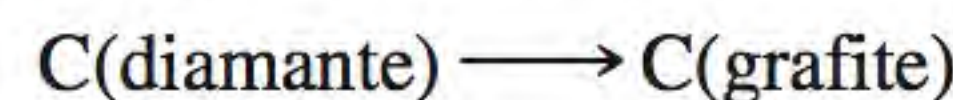
$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

é $5{,}62 \times 10^{35}$ a 25°C. Calcule $\Delta G_f°$ para $COCl_2$ a 25°C.

**17.31** A 25°C, $\Delta G°$ para o processo

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

é 8,6 kJ/mol. Calcule a pressão de vapor da água a essa temperatura.

**17.32** Calcule $\Delta G°$ para o processo

$$C(\text{diamante}) \longrightarrow C(\text{grafite})$$

A formação da grafite a partir do diamante é um processo favorável a 25°C? Se sim, por que os diamantes não se transformam em grafite?

## Termodinâmica nos sistemas vivos

### *Questões de revisão*

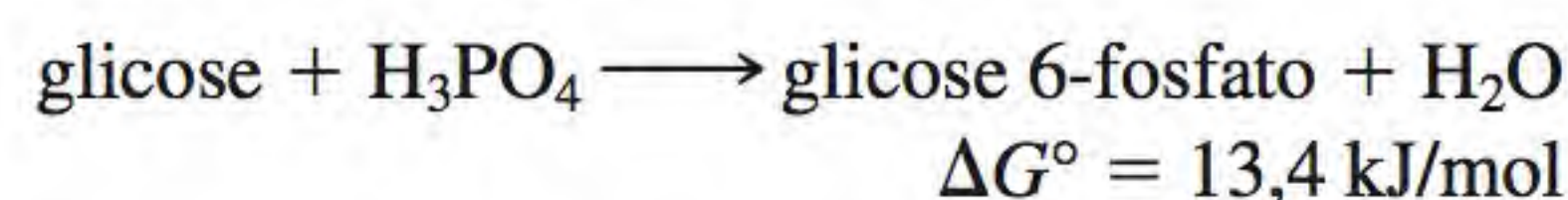
**17.33** O que é uma reação acoplada? Qual é a sua importância nas reações biológicas?

**17.34** Qual é o papel do ATP nas reações biológicas?

### *Problemas*

**17.35** Considerando o processo metabólico envolvendo a glicose na página 803, calcule o número máximo de mols de ATP que podem ser sintetizados a partir de ADP pela quebra de um mol de glicose.

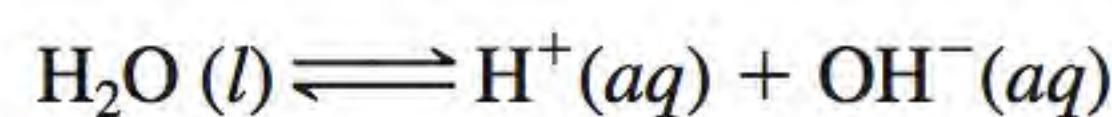
**17.36** No metabolismo da glicose, o primeiro passo é a conversão da glicose em glicose 6-fosfato:

$$\text{glicose} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{glicose 6-fosfato} + H_2O \qquad \Delta G° = 13{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Visto que $\Delta G°$ é positivo, esta reação não favorece a formação dos produtos. Mostre como esta reação pode ser provocada pelo seu acoplamento com a hidrólise do ATP. Escreva uma equação para a reação acoplada e faça uma estimativa da constante de equilíbrio do processo acoplado.

## Problemas adicionais

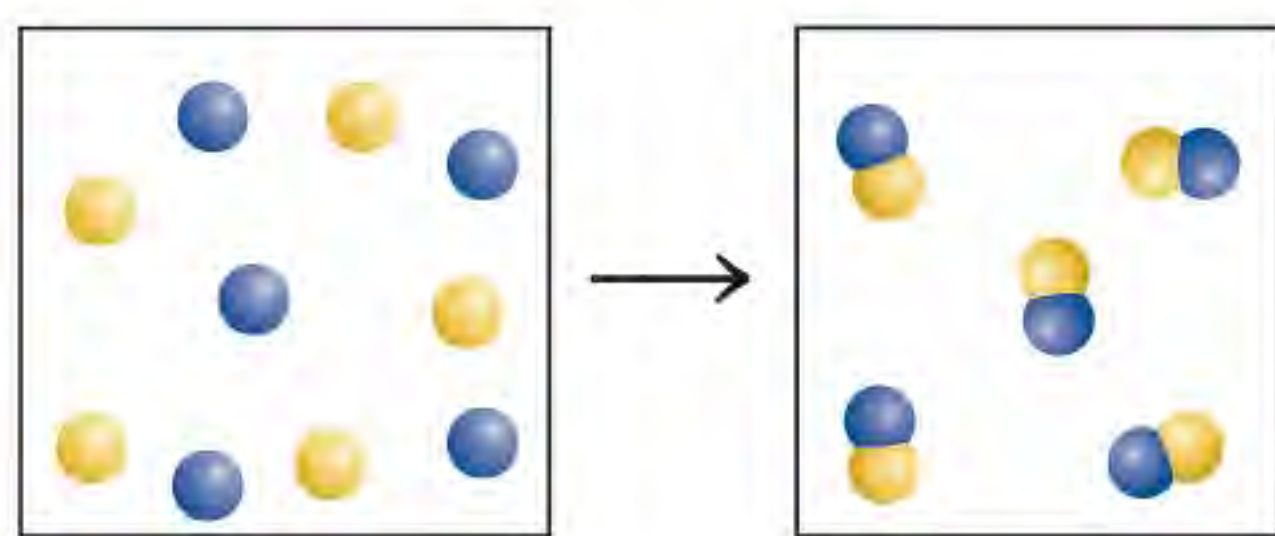
**17.37** Explique o seguinte verso infantil em termos da segunda lei da termodinâmica:
Humpty Dumpty sentou-se em um muro,
Humpty Dumpty caiu no chão duro.
E todos os homens e cavalos do Rei
Não conseguiram montá-lo outra vez.

**17.38** Calcule $\Delta G$ para a reação

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

a 25°C e nas seguintes condições:

(a) $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$
(b) $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,M$, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}\,M$
(c) $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-12}\,M$, $[OH^-] = 2{,}0 \times 10^{-8}\,M$
(d) $[H^+] = 3{,}5\,M$, $[OH^-] = 4{,}8 \times 10^{-4}\,M$

**17.39** Calcule $\Delta S°_{sol.}$ para os seguintes processos: (a) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$ e (b) $FeCl_3(s) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$. Dê uma explicação qualitativa para os sinais.

**17.40** A seguinte reação é espontânea a uma determinada temperatura $T$. Preveja o sinal de $\Delta S_{viz}$.

**17.41** Quais das seguintes funções termodinâmicas estão associadas apenas com a primeira lei da termodinâmica: $S$, $E$, $G$ e $H$?

**17.42** Um estudante colocou 1 g de cada um de três compostos A, B e C em um recipiente e observou que após uma semana não ocorreu qualquer mudança. Dê algumas explicações possíveis para o fato de não terem ocorrido reações. Suponha que A, B e C são líquidos totalmente miscíveis.

**17.43** Use os dados do Apêndice 3 para calcular a constante de equilíbrio da reação $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$ a 25°C. Compare o seu resultado com o valor de $K_{ps}$ na Tabela 16.2.

**17.44** Preveja os sinais de $\Delta H$, $\Delta S$ e $\Delta G$ do sistema nos seguintes processos a 1 atm: (a) fusão da amônia a −60°C, (b) fusão da amônia a −77,7°C, (c) fusão da amônia a −100°C. (O ponto de fusão normal da amônia é −77,7°C.)

**17.45** Considere os seguintes fatos: a água congela espontaneamente a −5°C e 1 atm, e o gelo tem uma estrutura mais ordenada do que a água líquida. Explique como um processo espontâneo pode diminuir a entropia.

**17.46** O nitrato de amônio ($NH_4NO_3$) dissolve-se de forma espontânea e endotérmica em água. O que você pode deduzir acerca do sinal de $\Delta S$ para o processo de dissolução?

**17.47** Calcule a pressão de equilíbrio de $CO_2$ devido à decomposição do carbonato de bário ($BaCO_3$) a 25°C.

**17.48** (a) A regra de Trouton estabelece que o quociente entre a entalpia molar de vaporização de um líquido ($\Delta H_{vap}$) e o seu ponto de ebulição é aproximadamente 90 J/K · mol. Mostre que os seguintes dados estão de acordo com a regra de Trouton e explique por que esta regra é válida:

| | $t_{eb}$ (°C) | $\Delta H_{vap}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| Benzeno | 80,1 | 31,0 |
| Hexano | 68,7 | 30,8 |
| Mercúrio | 357 | 59,0 |
| Tolueno | 110,6 | 35,2 |

(b) Utilize os dados da Tabela 11.6 para calcular o mesmo quociente para o etanol e para a água. Explique por que a regra de Trouton não funciona tão bem para estas duas substâncias como para outros líquidos.

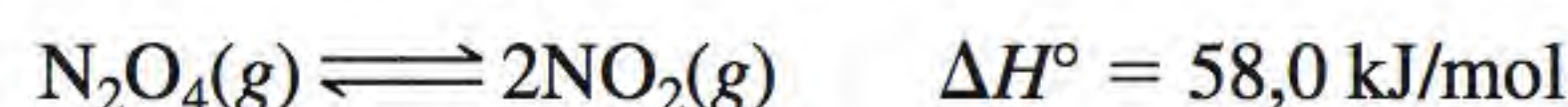
**17.49** Considerando o Problema 17.48, explique por que o quociente é consideravelmente menor do que 90 J/K · mol para o HF líquido.

**17.50** O monóxido de carbono (CO) e o óxido nítrico (NO) são dois gases poluentes contidos nos escapes de automóveis. Sob condições adequadas, estes gases podem reagir para formar nitrogênio ($N_2$) e o dióxido de carbono ($CO_2$), menos prejudicial. (a) Escreva a equação desta reação. (b) Identifique os agentes oxidante e redutor. (c) Calcule o $K_P$ para a reação a 25°C. (d) Sob condições atmosféricas normais, as pressões parciais são $P_{N_2} = 0{,}80$ atm, $P_{CO_2} = 3{,}0 \times 10^{-4}$ atm, $P_{CO} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ atm e $P_{NO} = 5{,}0 \times 10^{-7}$ atm. Calcule $Q_P$ e preveja a direção em que a reação ocorrerá. Um aumento de temperatura favorecerá a formação de $N_2$ e $CO_2$?

**17.51** Para reações realizadas sob condições padrão, a Equação (17.10) assume a forma $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Supondo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são independentes da temperatura, derive a equação:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

onde $K_1$ e $K_2$ são as constantes de equilíbrio à temperatura $T_1$ e $T_2$, respectivamente. (b) Dado que a 25°C $K_c$ é $4{,}63 \times 10^{-3}$ para a reação:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58{,}0 \text{ kJ/mol}$$

calcule a constante de equilíbrio a 65°C.

**17.52** Use os dados termodinâmicos do Apêndice 3 para calcular $K_{ps}$ de AgCl.

**17.53** Considere a reação $A \longrightarrow B + C$ a 298 K. Dado que a constante de velocidade direta ($k_d$) é 0,46 $s^{-1}$ e a constante de velocidade inversa ($k_i$) é $1{,}5 \times 10^{-2}$/M · s, calcule $\Delta G°$ da reação.

**17.54** $K_{ps}$ do AgCl é dado na Tabela 16.2. Qual é o seu valor a 60°C? [*Sugestão:* você precisa do resultado do Problema 17.51(a) e dos dados no Apêndice 3 para calcular $\Delta H°$.]

**17.55** Em que condições uma substância tem a entropia padrão igual a zero? Uma substância alguma vez pode ter uma entropia padrão negativa?

**17.56** O gás de água, uma mistura de $H_2$ e CO, é um combustível resultante da reação entre o vapor de água e o coque incandescente (o coque é um subproduto da destilação do carvão):

$$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

A partir dos dados no Apêndice 3, faça uma estimativa da temperatura à qual a reação começa a favorecer a formação de produtos.

**17.57** Considere a seguinte reação ácido-base de Brønsted a 25°C:

$$HF(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons HCl(aq) + F^-(aq)$$

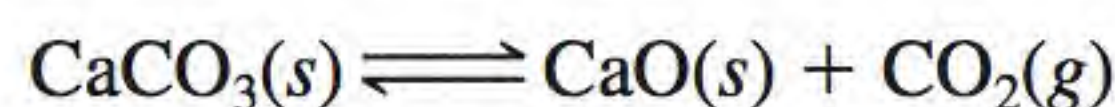
(a) Preveja se $K$ será maior ou menor do que a unidade.

(b) Que termo contribui mais para $\Delta G°$: $\Delta H°$ ou $\Delta S°$?

(c) É mais provável que $\Delta H°$ seja positivo ou negativo?

**17.58** A cristalização do acetato de sódio a partir de uma solução supersaturada ocorre espontaneamente (p. 521). O que você pode deduzir acerca dos sinais de $\Delta H$ e $\Delta S$?

**17.59** Considere a decomposição térmica de $CaCO_3$:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

As pressões de vapor de equilíbrio de $CO_2$ são 22,6 mmHg a 700°C e 1829 mmHg a 950°C. Calcule a entalpia padrão da reação. [*Sugestão:* ver Problema 17.51(a).]

**17.60** Uma certa reação é espontânea a 72°C. Se a variação de entalpia da reação for 19 kJ/mol, qual é o valor *minímo* de $\Delta S$ (em J/K · mol) para a reação?

**17.61** Preveja se a variação de entropia é positiva ou negativa para cada uma destas reações:

(a) $Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$
(b) $O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g)$
(c) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$
(d) $2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

**17.62** A reação $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ processa-se espontaneamente a 25°C ainda que haja uma diminuição no número de microestados do sistema (gases são convertidos em um sólido). Explique.

**17.63** Utilize os dados seguintes para determinar a temperatura de ebulição normal do mercúrio, em kelvin. O que você deve pressupor para realizar os cálculos?

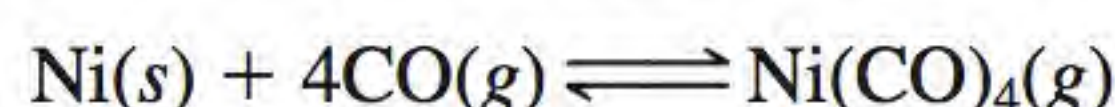
Hg($l$): $\Delta H_f^\circ = 0$ (por definição)
$S^\circ = 77{,}4$ J/K · mol

Hg($g$): $\Delta H_f^\circ = 60{,}78$ kJ/mol
$S^\circ = 174{,}7$ J/K · mol

**17.64** A entalpia molar de vaporização do etanol é 39,3 kJ/mol e o seu ponto de ebulição é 78,3°C. Calcule $\Delta S$ para a vaporização de 0,50 mol de etanol.

**17.65** Sabe-se que uma certa reação tem um valor $\Delta G^\circ$ de −122 kJ/mol. A reação necessariamente ocorrerá se os reagentes forem misturados?

**17.66** No processo de Mond para a purificação do níquel, o monóxido de carbono reage com níquel aquecido para produzir $Ni(CO)_4$, que é um gás e, portanto, pode ser separado das impurezas sólidas:

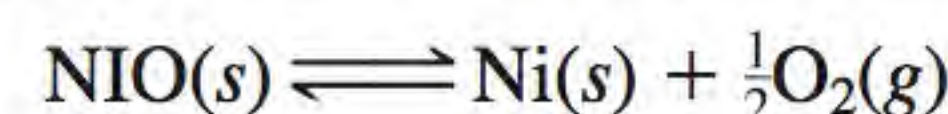
$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Dado que as energias de Gibbs padrão de formação do CO ($g$) e do $Ni(CO)_4$ ($g$) são −137,3 kJ/mol e −587,4 kJ/mol, respectivamente, calcule a constante de equilíbrio da reação a 80°C. Suponha que $\Delta G_f^\circ$ é independente da temperatura.

**17.67** Calcule $\Delta G^\circ$ e $K_p$ para os seguintes processos a 25°C:

(a) $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2HBr\ (g)$
(b) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightleftharpoons HBr\ (g)$

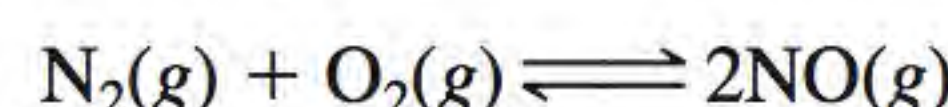
Justifique as diferenças em $\Delta G^\circ$ e $K_p$ obtidos para (a) e (b).

**17.68** Calcule a pressão de $O_2$ (em atm) sobre uma amostra de NiO a 25°C se $\Delta G^\circ = 212$ kJ/mol para a reação:

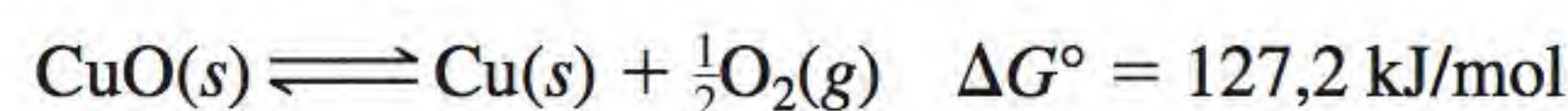
$$NIO(s) \rightleftharpoons Ni(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

**17.69** Comente a seguinte afirmação: "Apenas falar acerca de entropia aumenta o seu valor no universo".

**17.70** Para uma reação com $\Delta G^\circ$ negativo, qual das seguintes afirmações é falsa? (a) A constante de equilíbrio $K$ é maior do que um; (b) a reação é espontânea quando todos os reagentes e produtos estão nos seus estados padrão; e (c) a reação é sempre exotérmica.

**17.71** Considere a reação

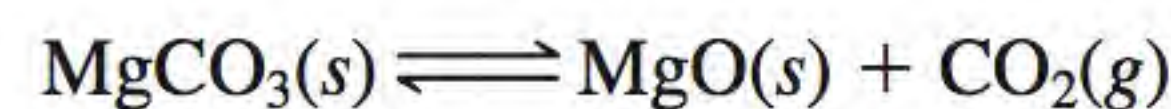
$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Dado que $\Delta G^\circ$ da reação a 25°C é 173,4 kJ/mol, (a) calcule a energia de Gibbs padrão de formação de NO e (b) calcule $K_P$ da reação. (c) Uma das substâncias de partida na formação do *smog* é NO. Supondo que a temperatura do motor de um automóvel em movimento é 1100°C, faça uma estimativa de $K_P$ para a reação anterior. (d) Os agricultores sabem que os relâmpagos ajudam a produzir melhores colheitas. Por quê?

**17.72** O aquecimento de óxido de cobre(II) a 400°C não produz qualquer quantidade apreciável de Cu:

$$CuO(s) \rightleftharpoons Cu(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta G^\circ = 127{,}2 \text{ kJ/mol}$$

No entanto, se esta reação for acoplada com a conversão de grafite em monóxido de carbono, ela torna-se espontânea. Escreva a equação para o processo de acoplamento e calcule a constante de equilíbrio da reação acoplada.

**17.73** O motor interno de um carro de 1200 kg foi projetado para utilizar octano ($C_8H_{18}$), cuja entalpia de combustão é 5510 kJ/mol. Se o carro está subindo uma ladeira, calcule a altura máxima (em metros) a que 0,5 L de combustível consegue levar o carro. Admita que a temperatura do cilindro do motor é 2200°C, que a temperatura de saída é 760°C e despreze todas as formas de fricção. A massa de 0,5 L de combustível é 3,1 kg. [*Sugestão:* ver texto *Química em Ação* na página 792. O trabalho realizado ao mover um carro na vertical é $mgh$, onde $m$ é a massa do carro em kg, $g$ é a aceleração da gravidade (9,81 m/s$^2$) e $h$ é a altura em metros.]

**17.74** Considere a decomposição do carbonato de magnésio:

$$MgCO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$$

Calcule a temperatura a que se inicia a decomposição para favorecer os produtos. Pressuponha que $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$ são independentes da temperatura.

**17.75** (a) Ao longo dos anos tem havido numerosas pretensões sobre "máquinas de movimento perpétuo", isto é, máquinas que produzirão trabalho útil sem fornecimento de energia. Explique por que a primeira lei da termodinâmica proíbe a possibilidade de existência de tal máquina. (b) Outro tipo de máquina, por vezes chamada de "movimento perpétuo de segunda ordem", opera do seguinte modo. Suponha um navio que navega pelo

oceano e vai recolhendo água. Ele extrai calor da água, converte-o em energia elétrica para o funcionamento do navio e descarrega a água para o oceano. Este processo não viola a primeira lei da termodinâmica, pois não se cria energia – a energia do oceano é convertida em energia elétrica. Mostre que a segunda lei da termodinâmica proíbe a existência de tal máquina.

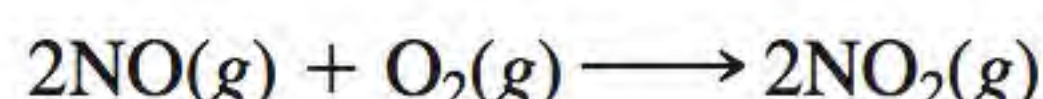
**17.76** Para as reações a 25°C:

(a) $Fe(s) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$

(b) $Cu(s) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$

a série de atividade na Seção 4.4 mostra que a reação (a) é espontânea enquanto a reação (b) é não espontânea. Utilize os dados no Apêndice 3 para calcular as constantes de equilíbrio destas reações e confirmar que a série de atividade está correta.

**17.77** A constante de velocidade da reação elementar:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

é $7{,}1 \times 10^9/M^2 \cdot s$ a 25°C. Qual é a constante de velocidade da reação inversa à mesma temperatura?

**17.78** A seguinte reação é a causa dos depósitos de enxofre formados em regiões vulcânicas (ver p. 913):

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S(s) + 2H_2O(g)$$

Ela também pode ser utilizada para remover $SO_2$ dos gases acumulados em usinas de energia. (a) Identifique de que tipo de reação redox se trata. (b) Calcule a constante de equilíbrio ($K_p$) a 25°C e comente se este método é ou não viável para remover $SO_2$. (c) Este procedimento a uma temperatura mais elevada se tornaria mais ou menos eficaz?

**17.79** Descreva dois modos para calcular $\Delta G°$ de uma reação.

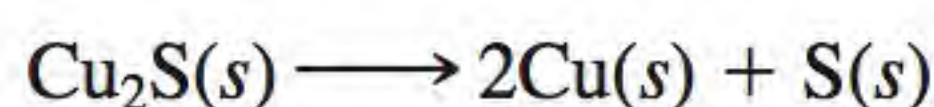
**17.80** A seguinte reação representa a remoção de ozônio na estratosfera:

$$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$$

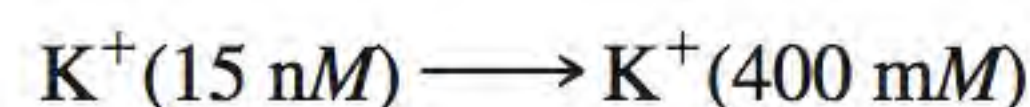
Calcule a constante de equilíbrio ($K_P$) da reação. Em virtude da magnitude da constante de equilíbrio, explique por que esta reação não é considerada uma causa principal da destruição do ozônio na ausência de poluentes produzidos pelo homem, como os óxidos de nitrogênio e CFC. Suponha que a temperatura da estratosfera é −30°C e que $\Delta G_f°$ é independente da temperatura.

**17.81** Um cubo de gelo de 74,6 g flutua no Mar Ártico. A temperatura e a pressão do sistema e da vizinhança são 1 atm e 0°C. Calcule $\Delta S_{sis}$, $\Delta S_{viz}$ e $\Delta S_{univ}$ para a fusão do cubo de gelo. O que você pode concluir sobre a natureza do processo a partir do valor de $\Delta S_{univ}$? (A entalpia molar de fusão da água é 6,01 kJ/mol.)

**17.82** Comente sobre a viabilidade de extrair cobre a partir do aquecimento do seu minério "calcocita" ($Cu_2S$):

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2Cu(s) + S(s)$$

Calcule $\Delta G°$ para a reação global se o processo for acoplado à conversão do enxofre em dióxido de enxofre, dado que ($Cu_2S$) = −86,1 kJ/mol.

**17.83** Transporte ativo é o processo no qual uma substância é transferida de uma região de concentração mais baixa para uma região de concentração mais elevada. Este processo é não espontâneo e deve ser acoplado a um processo espontâneo, como a hidrólise do ATP. As concentrações dos íons $K^+$ no plasma sanguíneo e nas células nervosas são 15 m$M$ e 400 m$M$, respectivamente (1 m$M$ = $1 \times 10^{-3}$ $M$). Utilize a Equação (17.13) para calcular $\Delta G$ do processo à temperatura fisiológica de 37°C:

$$K^+(15\ nM) \longrightarrow K^+(400\ mM)$$

Neste cálculo, o termo $\Delta G°$ pode ser igualado a zero. Qual é a justificativa para essa etapa?

**17.84** São necessárias grandes quantidades de hidrogênio para a síntese da amônia. Uma preparação de hidrogênio envolve a reação entre monóxido de carbono e vapor de água a 300°C na presença de um catalisador de cobre-zinco:

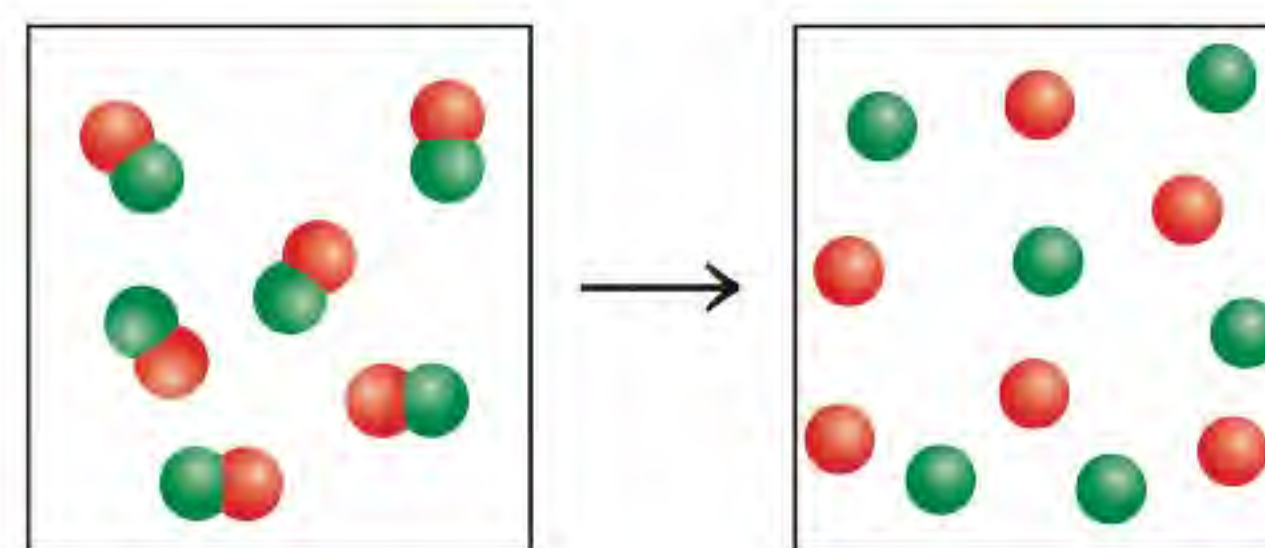
$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Calcule a constante de equilíbrio ($K_P$) da reação e a temperatura à qual a reação favorece a formação de CO e $H_2O$. Se um catalisador mais eficiente for utilizado, um valor de $K_P$ maior será atingido?

**17.85** São apresentados a seguir dados termodinâmicos do etanol:

| | $\Delta H_f°$ (kJ/mol) | $S°$(J/K · mol) |
|---|---|---|
| líquido | −276,98 | 161,0 |
| vapor | −235,1 | 282,7 |

Calcule a pressão de vapor do etanol a 25°C. Pressuponha que os valores termodinâmicos são independentes da temperatura.

**17.86** A reação apresentada a seguir é espontânea a uma dada temperatura *T*. Qual é o sinal de $\Delta S_{viz}$?

**17.87** Considere dois ácidos carboxílicos (ácidos que contêm o grupo —COOH): $CH_3COOH$ (ácido acético, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) e $CH_2ClCOOH$ (ácido cloroacético, $K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$). (a) Calcule $\Delta G°$ para a ionização destes ácidos a 25°C. (b) Considerando a equação $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ e os seguintes valores de $\Delta H°$ e $T\Delta S°$

| | $\Delta H°$(kJ/mol) | $T\Delta S°$(kJ/mol) |
|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | −0,57 | −27,6 |
| $CH_2ClCOOH$ | −4,7 | −21,1 |

indique o termo dominante na determinação de $\Delta G°$. Calcule em seguida o valor de $K_a$. (c) Que processos contribuem para $\Delta H°$? (Considere a ionização dos ácidos como uma reação ácido-base de Brønsted.) (d) Explique por que o termo $T\Delta S°$ é mais negativo para $CH_3COOH$.

**17.88** Muitos hidrocarbonetos existem como isômeros estruturais, que são compostos que têm a mesma fórmula molecular, mas estruturas diferentes. Por exemplo, o butano e o isobutano têm a mesma fórmula molecular $C_4H_{10}$ (ver Problema 11.19). Calcule a porcentagem molar destas moléculas em uma mistura em equilíbrio a 25°C, sabendo que a energia de Gibbs padrão de formação do butano é $-15{,}9$ kJ/mol e a do isobutano é $-18{,}0$ kJ/mol. O seu resultado apoia a noção de que os hidrocarbonetos lineares (isto é, hidrocarbonetos cujos átomos de carbono se encontram ao longo de uma linha) são menos estáveis do que os hidrocarbonetos ramificados?

**17.89** Use os dados termodinâmicos do Apêndice 3 para determinar o ponto de ebulição normal do bromo líquido. Pressuponha que os valores são independentes da temperatura.

**17.90** Em cada uma das seguintes reações há uma espécie para a qual o valor de entropia padrão não está listado no Apêndice 3. Determine $S°$ para essa espécie. (a) $\Delta S°_{reac}$ da reação $Na(s) \longrightarrow Na(l)$ é 48,64 J/K · mol. (b) $\Delta S°_{reac}$ para a reação $2S(\text{monoclínico}) + Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(g)$ é 43,4 J/K · mol. (c) $\Delta S°_{reac}$ para a reação $FeCl_2(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$ é $-118{,}3$ J/K · mol.

**17.91** Um elástico é esticado verticalmente segurando uma extremidade com uma mão e aplicando-lhe um peso na outra extremidade. Aquecendo o elástico com um secador de cabelo, observa-se que o elástico diminui ligeiramente o seu comprimento. Faça uma análise termodinâmica deste comportamento. (*Sugestão:* ver texto *Química em Ação* na página 803.)

**17.92** Uma das etapas na extração do ferro do seu minério (FeO) é a redução do óxido de ferro(II) pelo monóxido de carbono a 900°C:

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

Se o CO reagir com um excesso de FeO, calcule as frações molares de CO e de $CO_2$ no equilíbrio. Mencione quaisquer pressupostos.

**17.93** Derive a seguinte equação

$$\Delta G = RT \ln (Q/K)$$

onde $Q$ é o quociente de reação. Descreva como você pode utilizá-la para prever a espontaneidade de uma reação.

**17.94** A sublimação do dióxido de carbono a $-78$°C é

$$CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_{sub} = 62{,}4 \text{ kJ/mol}$$

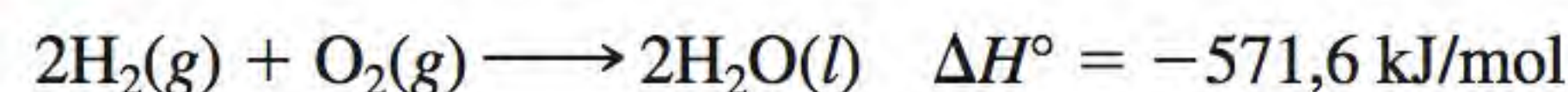
Calcule $\Delta S_{sub}$ quando 84,8 g de $CO_2$ sublimam a esta temperatura.

**17.95** A entropia tem sido por vezes descrita como "a seta do tempo" porque é a propriedade que determina a direção do tempo futuro. Explique.

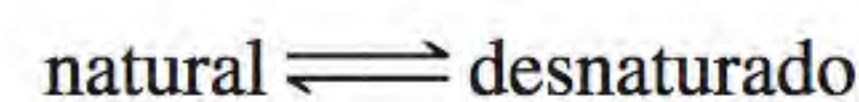
**17.96** Considerando a Figura 17.1, vemos que a probabilidade de encontrar 100 moléculas todas no mesmo balão é $8 \times 10^{-31}$. Supondo que a idade do universo é de 13 bilhões de anos, calcule o tempo em segundos durante o qual esse acontecimento pode ser observado.

**17.97** Um estudante consultou, no Apêndice 3, os valores de $\Delta G°_f$, $\Delta H°_f$ e $S°$ para $CO_2$. Introduzindo esses valores na Equação (17.10), ele descobriu que $\Delta G°_f \neq \Delta H°_f - TS°$ a 298 K. O que está errado nesta aproximação?

**17.98** Considere a seguinte reação a 298 K:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -571{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Calcule $\Delta S_{sis}$, $\Delta S_{viz}$ e $\Delta S_{univ}$ para a reação.

**17.99** Podemos supor, como uma aproximação, que as proteínas existem no estado natural (fisiologicamente funcionais) ou no estado desnaturado

$$\text{natural} \rightleftharpoons \text{desnaturado}$$

A entalpia molar padrão e a entropia de desnaturação de uma certa proteína são 512 kJ/mol e 1,60 kJ/K · mol, respectivamente. Comente os sinais e as magnitudes destas quantidades e calcule a temperatura à qual o processo favorece o estado desnaturado.

**17.100** Quais destas funções não são funções de estado: $S$, $H$, $q$, $w$, $T$?

**17.101** Dos seguintes processos, qual não é acompanhado por um aumento de entropia do sistema? (a) mistura de dois gases à mesma temperatura e pressão, (b) mistura de etanol e água, (c) descarga de uma bateria, (d) expansão de um gás seguida pela compressão até a sua temperatura, pressão e volume originais.

**17.102** As reações de hidrogenação (por exemplo, o processo de converter ligações C═C em ligações C—C na indústria alimentar) são facilitadas pelo uso de catalisadores de metais de transição, como Ni ou Pt. O passo inicial é a adsorção do hidrogênio gasoso na superfície metálica. Preveja os sinais de $\Delta H$, $\Delta S$ e $\Delta G$ quando o hidrogênio gasoso é adsorvido na superfície do metal Ni.

**17.103** Dê um exemplo detalhado de cada um dos seguintes processos, justificando: (a) um processo termodinamicamente espontâneo; (b) um processo que viole a primeira lei da termodinâmica; (c) um processo que viole a segunda lei da termodinâmica; (d) um processo irreversível; (e) um processo de equilíbrio.

**17.104** A 0 K, a entropia do monóxido de carbono cristalino não é zero mas tem um valor de 4,2 J/K · mol, chamado de entropia residual. De acordo com a terceira lei da termodinâmica, isso significa que o cristal não possui um arranjo perfeito das moléculas de CO. (a) Qual seria a entropia residual se o arranjo fosse completamente aleatório? (b) Comente a diferença entre o resultado em (a) e 4,2 J/K · mol. [*Sugestão:* pressuponha que cada

molécula de CO tenha duas orientações possíveis e use a Equação (17.1) para calcular a entropia residual.]

**17.105** Comente sobre a pertinência da analogia que por vezes é usada para relacionar a desarrumação do quarto de um estudante com o aumento na entropia.

**17.106** A entalpia padrão de formação e a entropia padrão do benzeno gasoso são 82,93 kJ/mol e 269,2 J/K · mol, respectivamente. Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ para o processo a 25°C.

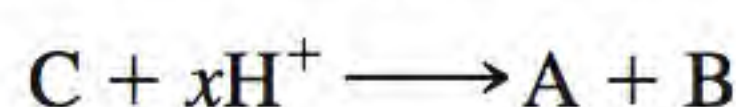
$$C_6H_6(l) \longrightarrow C_6H_6(g)$$

Justifique as suas respostas.

**17.107** Em química, o estado padrão de uma solução é 1 *M* (ver Tabela 17.2). Isso significa que a concentração de cada soluto expressa em molaridade é dividida por 1 *M*. Contudo, nos sistemas biológicos, define-se o estado padrão dos íons $H^+$ como $1 \times 10^{-7}$ *M* porque o pH fisiológico é cerca de 7. Consequentemente, a alteração da energia padrão livre de Gibbs de acordo com estas duas convenções será diferente se envolver a captação ou a liberação de íons $H^+$, dependendo da convenção que for utilizada. Por isso, substituiremos $\Delta G°$ por $\Delta G°'$, onde a plica indica a alteração da energia padrão livre de Gibbs para um processo biológico. (a) Considere a reação

$$A + B \longrightarrow C + xH^+$$

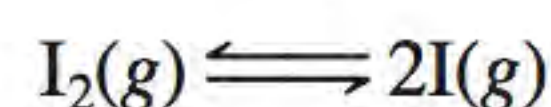
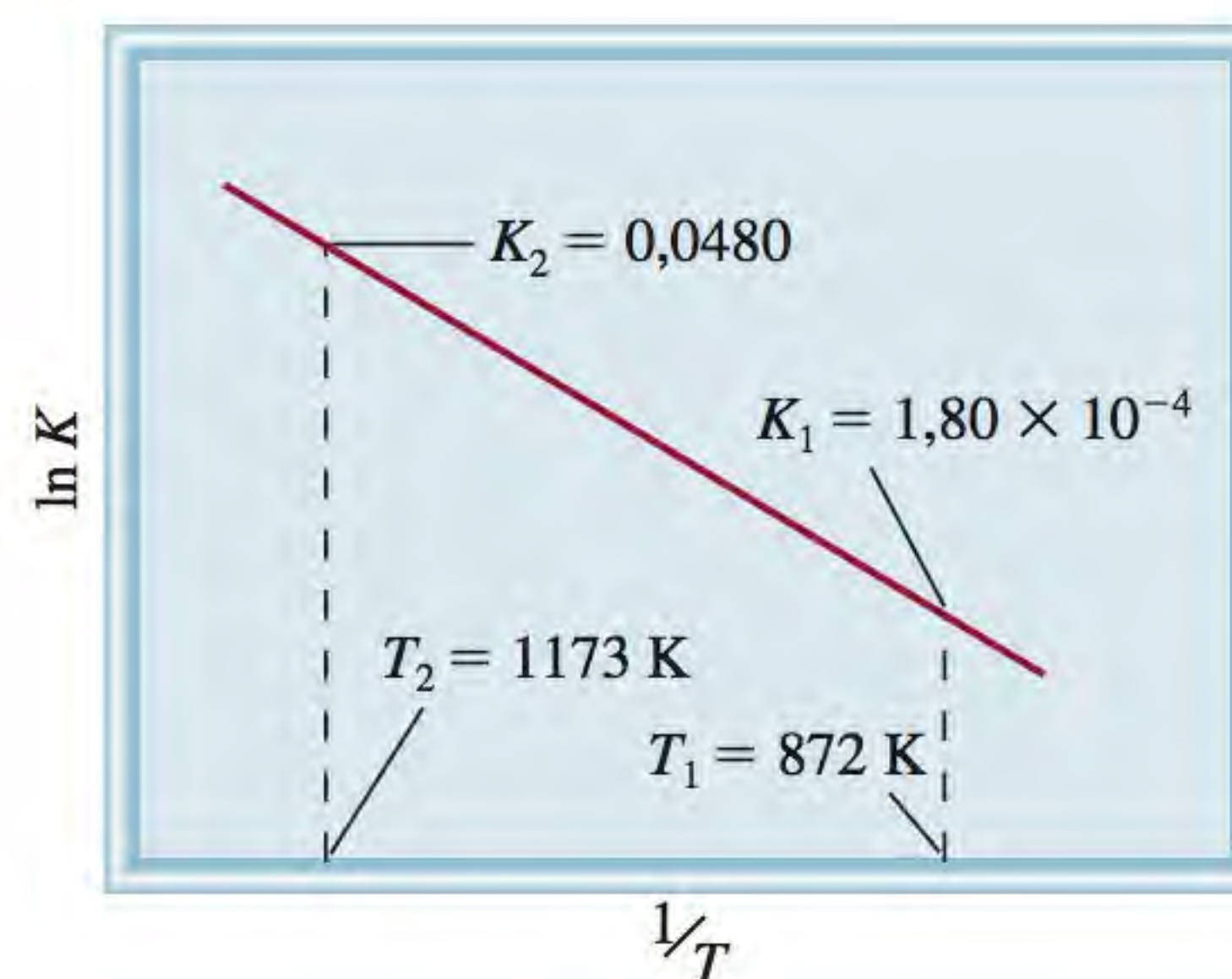
na qual *x* é um coeficiente estequiométrico. Utilize a Equação (17.13) para derivar a relação entre $\Delta G°$ e $\Delta G°'$, não se esquecendo de que $\Delta G$ é o mesmo para um processo, independentemente da convenção utilizada. Repita a derivação para o processo inverso:

$$C + xH^+ \longrightarrow A + B$$

(b) $NAD^+$ e NADH são as formas oxidada e reduzida do nicotinamida adenina dinucleotídeo, dois compostos-chave do metabolismo. Para a oxidação do NADH:

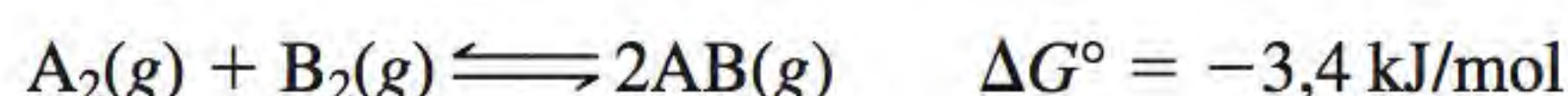
$$NADH + H^+ \longrightarrow NAD^+ + H_2$$

$\Delta G°$ é −21,8 kJ/mol a 298 K. Calcule $\Delta G°'$. Calcule também $\Delta G$ utilizando tanto a convenção química como a biológica quando [NADH] = $1{,}5 \times 10^{-2}$ *M*, $[H^+] = 3{,}0 \times 10^{-5}$ *M*, [NAD] = $4{,}6 \times 10^{-3}$ *M* e $P_{H_2}$ = 0,010 atm.

**17.108** O diagrama seguinte representa a variação da constante de equilíbrio com a temperatura da reação

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Calcule $\Delta G°$, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação a 872 K. (*Sugestão:* ver Problema 17.51.)


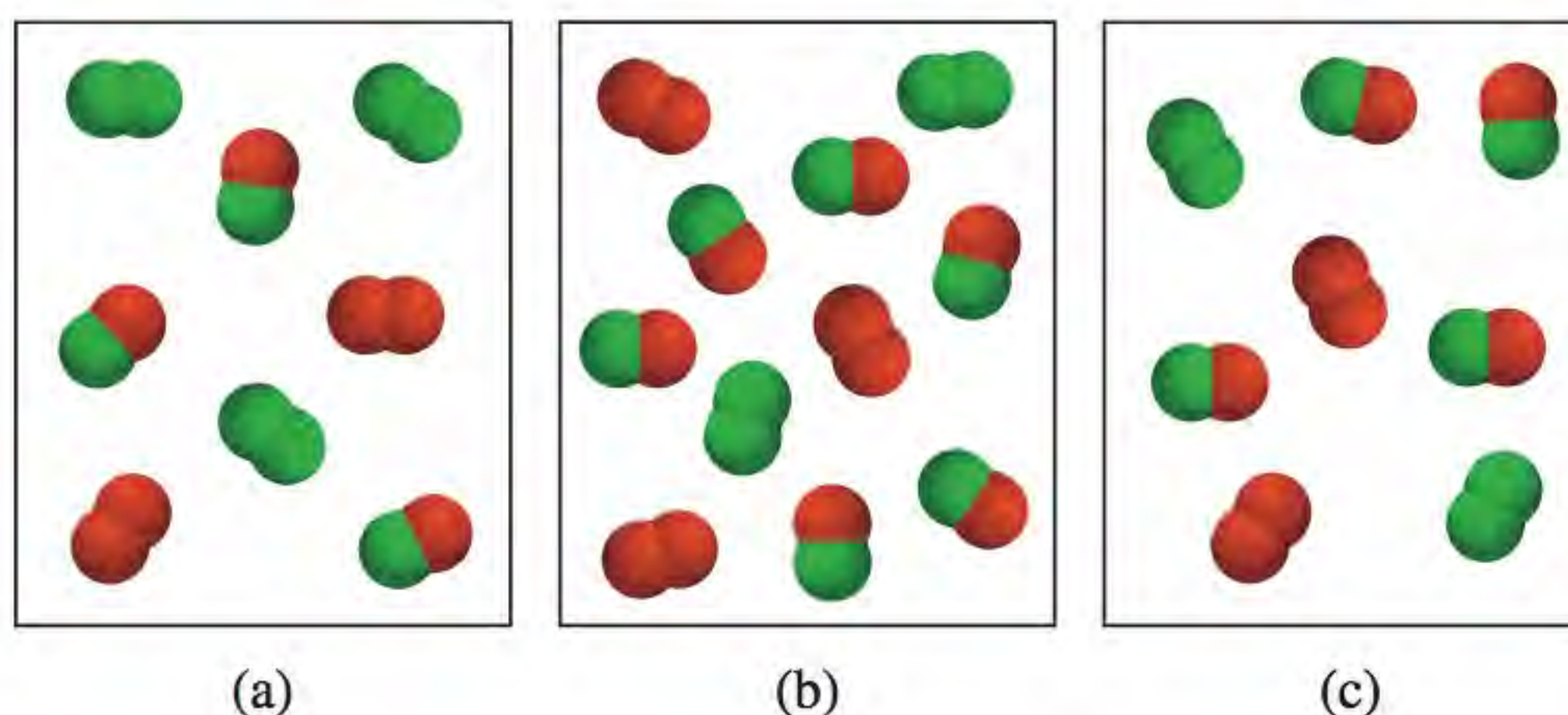

**17.109** Considere a reação em fase gasosa entre $A_2$ (verde) e $B_2$ (vermelho) para formar AB a 298 K:

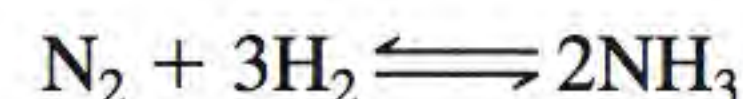
$$A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) \qquad \Delta G° = -3{,}4 \text{ kJ/mol}$$

(1) Qual das seguintes misturas reacionais está em equilíbrio?

(2) Qual das seguintes misturas reacionais tem um valor negativo de $\Delta G$?

(3) Qual das seguintes misturas reacionais tem um valor positivo de $\Delta G$?

As pressões parciais dos gases em cada quadro são iguais ao número de moléculas de $A_2$, $B_2$ e AB vezes 0,10 atm. Arredonde as suas respostas para dois algarismos significativos.

(a) (b) (c)

**17.110** O $K_P$ da reação

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

é $2{,}4 \times 10^{-3}$ a 720°C. Qual é a pressão parcial mínima de $N_2$ necessária para que a reação seja espontânea no sentido direto se as pressões parciais de $H_2$ e $NH_3$ são 1,52 atm e $2{,}1 \times 10^{-2}$ atm, respectivamente?

**17.111** O quadro a seguir apresenta a constante do produto iônico ($K_w$) da água a várias temperaturas. Determine graficamente $\Delta H°$ para a ionização da água.

| $K_w$ | $0{,}113 \times 10^{-14}$ | $0{,}292 \times 10^{-14}$ | $1{,}008 \times 10^{-14}$ | $2{,}917 \times 10^{-14}$ | $5{,}474 \times 10^{-14}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *t*(°C) | 0 | 10 | 25 | 40 | 50 |

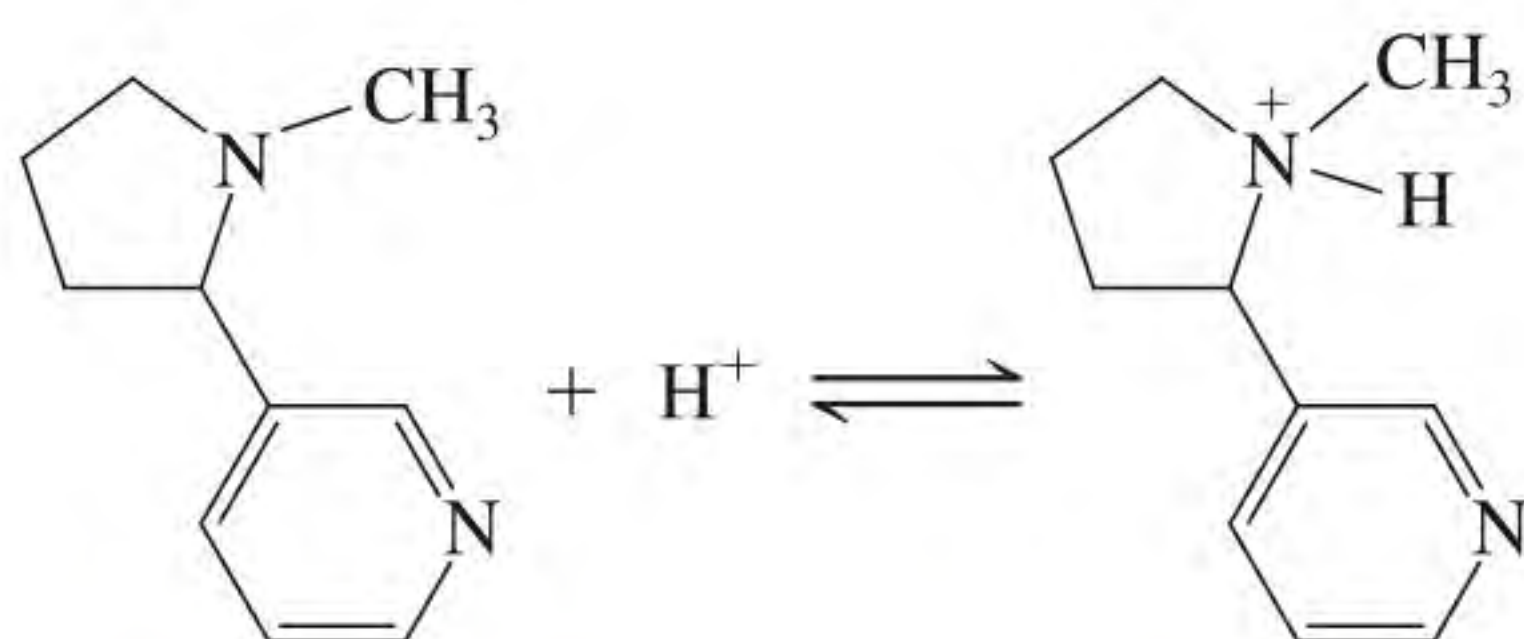
(*Sugestão:* ver Problema 14.118.)

## Interpretação, modelagem e estimativa

**17.112** A reação $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ é espontânea à temperatura ambiente (ver Figura 5.20). Estime a temperatura à qual a reação deixa de ser espontânea sob condições padrão.

**17.113** O ponto de ebulição do éter dietílico é 34,6°C. Estime (a) o calor molar de vaporização e (b) a sua pressão de vapor a 20°C. (*Sugestão:* ver Problemas 17.48 e 17.51.)

**17.114** A nicotina é um dos compostos do tabaco responsável pelo tabagismo. A maior parte da nicotina no tabaco existe na forma neutra, mas cerca de 90% da nicotina na corrente sanguínea é protonada, conforme representado na seguinte equação química. Estime $\Delta G°$ para a reação.

$CH_3$ N N $+ H^+ \rightleftharpoons$ $CH_3$ $\overset{+}{N}$ H N

**17.115** Estime $\Delta S$ para o processo representado na Figura 17.1(a) se a montagem experimental contiver 20 moléculas no balão da esquerda na distribuição inicial e cada balão contiver 10 moléculas na distribuição final. *Informação útil:* o número de formas para distribuir $n$ objetos entre dois recipientes de modo que $r$ partículas estejam em um recipiente é designado número de combinações (C) e é dado pela equação

$$C(n, r) = \frac{n!}{r!(n - r)!}$$

onde $n!$ ("n fatorial") $= 1 \times 2 \times 3 \times \cdots \times n$ e $0!$ é por definição 1.

**17.116** Em que ponto na série $H—O_n—H(g)$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$ a formação do composto a partir dos elementos $H_2(g)$ e $O_2(g)$ se torna não espontânea?

## Respostas dos exercícios

**17.1** (a) A entropia diminui, (b) a entropia diminui, (c) a entropia aumenta, (d) a entropia aumenta. **17.2** (a) $-173{,}6$ J/K · mol, (b) $-139{,}8$ J/K · mol, (c) 215,3 J/K · mol. **17.3** (a) $\Delta S > 0$, (b) $\Delta S < 0$, (c) $\Delta S \approx 0$. **17.4** (a) $-106{,}4$ kJ/mol, (b) $-2935{,}0$ kJ/mol. **17.5** $\Delta S_{fus} = 16$ J/K · mol; $\Delta S_{vap} = 72$ J/K · mol. **17.6** $2 \times 10^{57}$. **17.7** 33 kJ/mol. **17.8** $\Delta G = -1{,}0$ kJ/mol; a direção é da esquerda para a direita.

# 18 Eletroquímica



Michael Faraday trabalhando no seu laboratório. Faraday é considerado por muitos como o maior cientista experimental do século XIX.

## Neste capítulo

- Começamos pela análise das reações redox e vamos aprender a balancear as equações que descrevem estes processos. (**18.1**)
- Em seguida, examinamos os fundamentos das células galvânicas. (**18.2**)
- Vamos ver como determinar os potenciais padrão de redução com base no padrão de referência do eletrodo de hidrogênio e a usá-los para calcular a fem de uma célula galvânica e, portanto, a espontaneidade de uma reação. Há uma relação entre a fem de uma célula, a alteração da energia livre de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio para a reação da célula. (**18.3** e **18.4**)
- Veremos que a fem de uma célula galvânica em condições diferentes das condições padrão pode ser calculada usando a equação de Nernst. (**18.5**)
- Examinaremos vários tipos comuns de baterias e o funcionamento das células a combustível. (**18.6**)
- Depois estudaremos um processo eletroquímico espontâneo – a corrosão – e aprenderemos maneiras de evitá-lo. (**18.7**)
- Finalmente, exploraremos um processo eletroquímico não espontâneo – a eletrólise – e aprenderemos os aspectos quantitativos dos processos eletrolíticos. (**18.8**)

Uma das formas de energia que tem para nós uma enorme relevância prática é a energia elétrica. Um dia sem a eletricidade da rede de abastecimento ou dos geradores disponíveis é inconcebível na nossa sociedade tecnológica. O ramo da química que trata da interconversão entre energia elétrica e energia química é a eletroquímica.

Os processos eletroquímicos envolvem reações redox nas quais a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou nas quais a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea. Este último processo é chamado de eletrólise.

Este capítulo explica os princípios fundamentais e as aplicações das células galvânicas, a termodinâmica das reações eletroquímicas, assim como as causas da corrosão e a sua prevenção por métodos eletroquímicos. São discutidos ainda alguns processos eletrolíticos simples e os aspectos quantitativos da eletrólise.

## 18.1 Reações redox

*A **eletroquímica** é o ramo da química que trata da conversão da energia elétrica em energia química e vice-versa*. Os processos eletroquímicos envolvem reações redox (oxidação-redução) nas quais a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou em que a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea. Apesar de as reações redox já terem sido discutidas no Capítulo 4, é útil rever alguns dos conceitos básicos que aparecerão novamente neste capítulo.

Nas reações redox, ocorre uma transferência de elétrons de uma substância para outra. A reação entre o magnésio metálico e o ácido clorídrico é um exemplo de uma reação deste tipo:

$$\overset{0}{\mathrm{Mg}}(s) + 2\overset{+1}{\mathrm{H}}\mathrm{Cl}(aq) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Mg}}\mathrm{Cl_2}(aq) + \overset{0}{\mathrm{H}}_2(g)$$

Recorde que os números que estão escritos sobre os elementos são os seus números de oxidação. A perda de elétrons por um elemento durante a oxidação está associada a um aumento no número de oxidação desse elemento. Na redução, há um ganho de elétrons ao qual está associada uma diminuição no número de oxidação de um elemento na reação. Na reação considerada, o metal Mg é oxidado e os íons $H^+$ são reduzidos; os íons $Cl^-$ são íons espectadores.

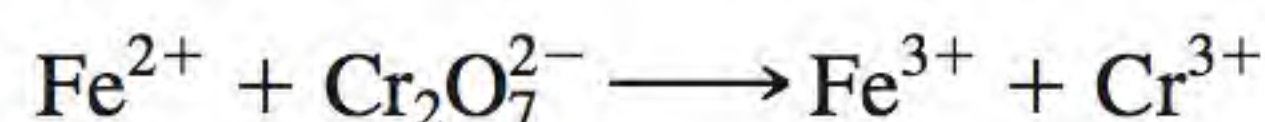
As regras para a atribuição de números de oxidação são apresentadas na Seção 4.4.

### Balanceamento de equações redox

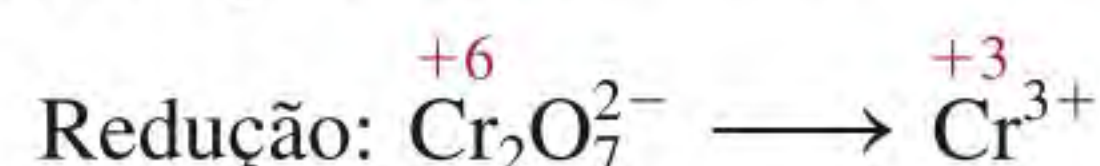
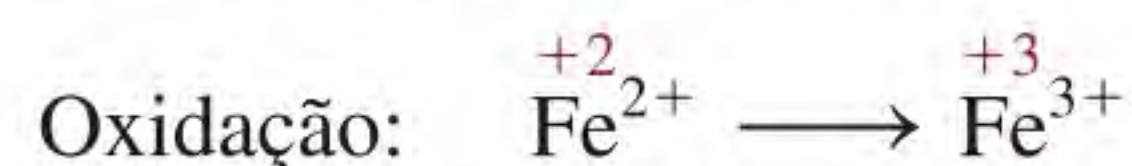
As equações redox, como a discutida anteriormente, são relativamente fáceis de balancear. Contudo, no laboratório frequentemente nos deparamos com reações redox mais complexas, que envolvem oxiânions como o cromato ($CrO_4^{2-}$), o dicromato ($CrO_7^{2-}$), o permanganato ($MnO_4^-$), o nitrato ($NO_3^-$) e o sulfato ($SO_4^{2-}$). Em princípio, podemos balancear qualquer equação redox usando o procedimento delineado na Seção 3.7. No entanto, há métodos especiais para tratar as reações redox e que nos dão uma melhor compreensão dos processos de transferência eletrônica. Um desses métodos é apresentado a seguir, chamado de *método do íon-elétron*. Nesta abordagem, consideramos a reação redox como constituída por duas semirreações separadas, uma representando o processo de oxidação e a outra o processo de redução. As equações que representam as duas semirreações são balanceadas separadamente e em seguida somadas a fim de obter a equação global balanceada.

Suponha que seja pedido para balancear a equação que traduz a oxidação dos íons $Fe^{2+}$ a íons $Fe^{3+}$ pelos íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) em meio ácido. Nesta reação, os íons $Cr_2O_7^{2-}$ são reduzidos a íons $Cr^{3+}$. Os seguintes passos permitem o balanceamento da equação.

*Passo 1:* *Escrever a equação não balanceada da reação na forma iônica.*

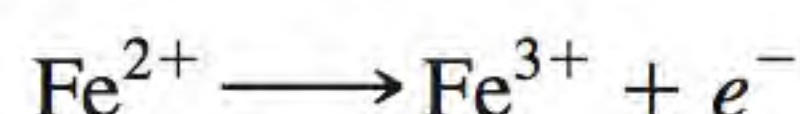
$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

*Passo 2:* *Separar a equação em duas semirreações.*

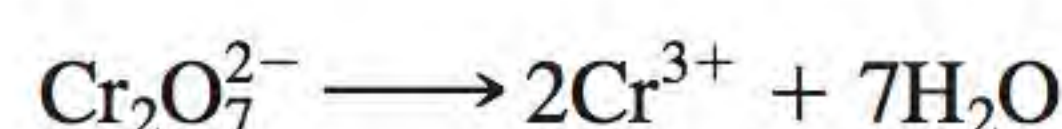
$$\text{Oxidação:} \quad \overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}$$

$$\text{Redução:} \quad \overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}}$$

*Passo 3:* *Balancear todos os átomos, com exceção do O e do H, separadamente em cada semirreação. Para reações em meio ácido, adicionar $H_2O$ para balancear os átomos de O e $H^+$ para balancear os átomos de H.*

**Em uma semirreação de oxidação, os elétrons aparecem como produtos; em uma semirreação de redução, os elétrons aparecem como reagentes.**

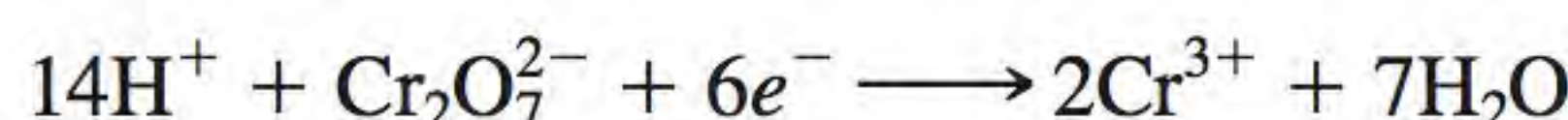
Semirreação de oxidação: a semirreação já está balanceada para os átomos de Fe. Para equilibrar a carga, adicionamos um elétron no lado direito da equação:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Semirreação de redução: como a reação ocorre em meio ácido, adicionamos sete moléculas de $H_2O$ no lado direito da semirreação de redução para balancear os átomos de O:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Para balancear os átomos de H, adicionamos 14 íons $H^+$ no lado esquerdo da equação:

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

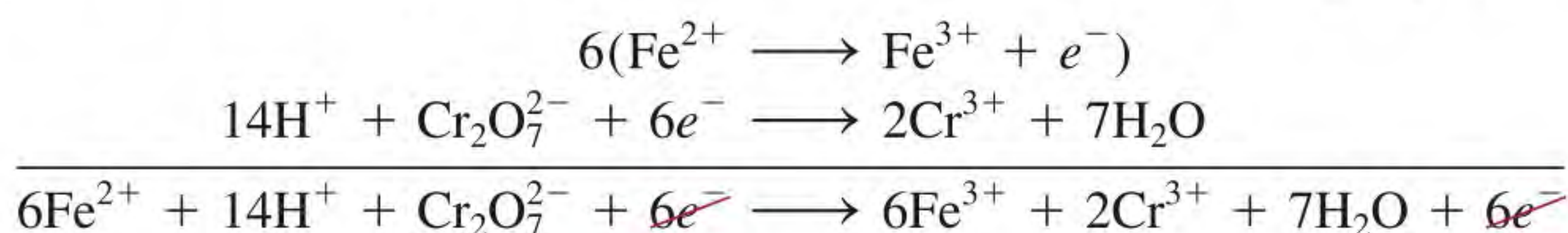
Há agora 12 cargas positivas no lado esquerdo da equação e apenas seis cargas positivas no lado direito. Portanto, adicionamos seis elétrons no lado esquerdo

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

*Passo 4:* *Somar as duas semiequações e verificar se a equação final está balanceada. Os elétrons em ambos os lados devem anular-se. Se nas semirreações de oxidação e redução figurarem números diferentes de elétrons, é necessário multiplicar uma ou ambas as reações pelos coeficientes apropriados de modo a igualar o número de elétrons nas duas semirreações.*

Na semirreação de oxidação está envolvido apenas um elétron, enquanto na semirreação de redução estão envolvidos seis. Para igualar o número de elétrons em ambas as semirreações, multiplicamos a semirreação de oxidação por 6:

$$6(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-)$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + \cancel{6e^-}$$

Os elétrons em ambos os lados se cancelam e obtemos a equação iônica simplificada balanceada:

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

*Passo 5:* *Verificar se a equação contem o mesmo número de cada tipo de átomos, bem como as mesmas cargas em ambos os lados da equação.*

Em uma revisão final, verifica-se que a equação resultante foi equilibrada “atômica” e “eletricamente”.

Para as reações em meio básico, acertam-se primeiro os átomos tal como se procede em meio ácido (*Passo 4*). Em seguida, para cada íon $H^+$ adiciona-se

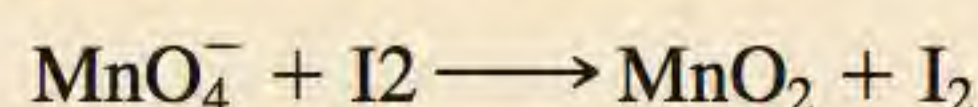
igual número de íons $OH^-$ em *ambos* os lados da equação. No lado da equação em que se encontram simultaneamente os íons $H^+$ e $OH^-$, combine-os para dar $H_2O$. O Exemplo 18.1 ilustra o uso desse procedimento.

## Exemplo 18.1

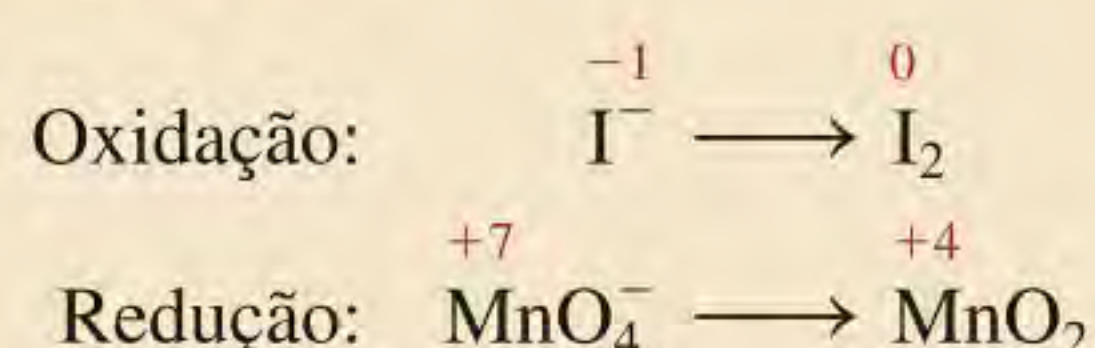
Escreva a equação iônica balanceada que representa a oxidação do íon iodeto ($I^-$) pelo íon permanganato ($MnO_4^-$) em solução básica para originar iodo molecular ($I_2$) e óxido de manganês(IV) ($MnO_2$).

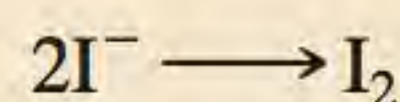
***Estratégia*** Seguimos o procedimento anterior para o balanceamento de equações redox. Note que a reação ocorre em meio básico.

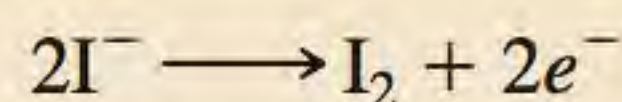
***Resolução*** *Passo 1*: A equação não balanceada é

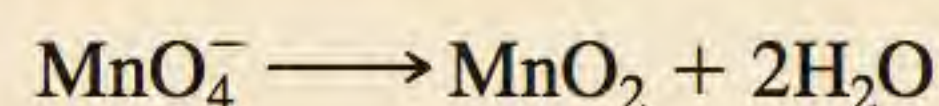
$$MnO_4^- + I2 \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

*Passo 2*: As duas semirreações são:

$$\text{Oxidação:} \quad \overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$$

$$\text{Redução:} \quad \overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+4}{MnO_2}$$

*Passo 3*: Balancear todos os átomos e cargas em cada semirreação. Semirreação de oxidação: primeiro acertamos os átomos de I:

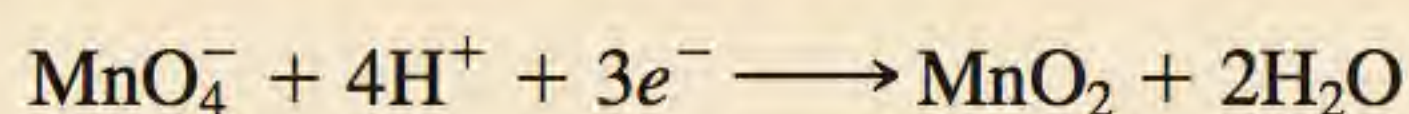
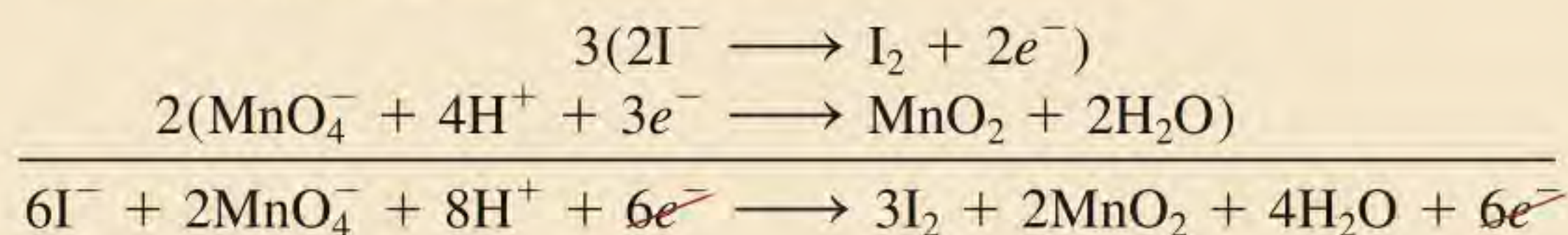
$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Para igualar as cargas, adicionamos $2e^-$ no lado direito da equação:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

Semirreação de redução: para balancear os átomos de O, adicionamos duas moléculas de $H_2O$ no lado direito:

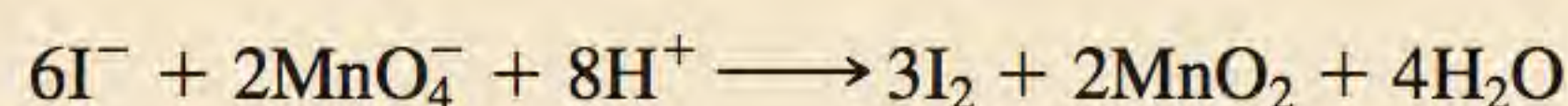
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Para balancear os átomos de H, adicionamos quatro íons $H^+$ no lado esquerdo:

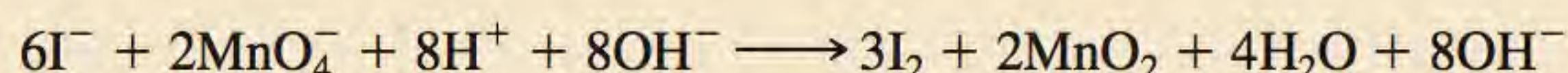
$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Como há três cargas líquidas positivas no lado esquerdo, temos de adicionar três elétrons no mesmo lado para balancear as cargas:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

*Passo 4*: Somamos agora as semirreações de oxidação e redução para obter a reação global. Para igualar o número de elétrons, multiplicamos a semirreação de oxidação por 3 e a semirreação de redução por 2:

$$\begin{array}{r} 3(2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-) \\ 2(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O) \\ \hline 6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + \cancel{6e^-} \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + \cancel{6e^-} \end{array}$$

Os elétrons em ambos os lados se cancelam e obtemos a equação iônica simplificada:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Esta é a equação balanceada em meio ácido. Contudo, como a reação ocorre em meio básico e há oito íons $H^+$, teremos de adicionar igual número de íons $OH^-$ em ambos os lados da equação:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 8OH^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 8OH^-$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

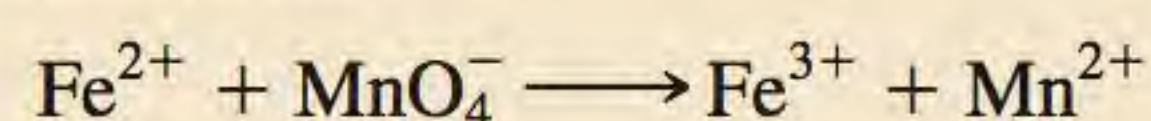
Finalmente, combinando os íons $H^+$ e $OH^-$ para dar $H_2O$, obtemos:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

*Passo 5*: A revisão final mostra que a equação está balanceada em termos de átomos e de cargas.

Problemas semelhantes: 18.1, 18.2.

***Exercício*** Faça o balanceamento da seguinte equação para a reação em meio ácido utilizando o método do íon-elétron:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

## 18.2 Células galvânicas

Vimos na Seção 4.4 que, quando um pedaço de zinco metálico é mergulhado em uma solução de $CuSO_4$, o Zn é oxidado a íons $Zn^{2+}$ e os íons $Cu^{2+}$ são reduzidos a cobre metálico (ver Figura 4.10):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Os elétrons são transferidos diretamente em solução do agente redutor (Zn) para o agente oxidante ($Cu^{2+}$). Se separarmos fisicamente o agente oxidante do agente redutor, a transferência de elétrons pode ocorrer por um meio condutor exterior (um fio metálico). À medida que a reação progride, estabelece-se um fluxo contínuo de elétrons e, portanto, produz-se eletricidade (isto é, produz-se trabalho elétrico tal como a força motriz de um motor elétrico).

Animação
Células galvânicas

Animação
Geração de corrente a partir de uma célula voltaica

Animação
A célula voltaica de Cu/Zn

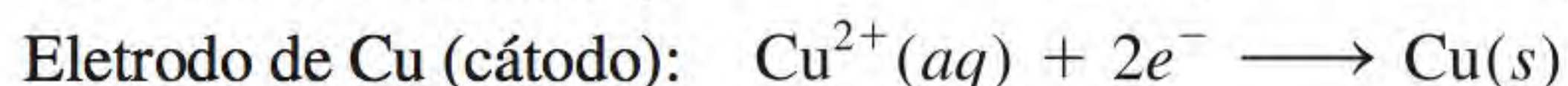
O dispositivo experimental usado para produzir eletricidade a partir de uma reação espontânea é designado por ***célula galvânica*** ou *célula voltaica*, em homenagem aos cientistas italianos Luigi Galvani e Alessandro Volta, que construíram as primeiras versões do dispositivo. A Figura 18.1 mostra os componentes essenciais de uma célula galvânica. Uma barra de zinco é mergulhada em uma solução de $ZnSO_4$ e uma barra de cobre é mergulhada em uma solução de $CuSO_4$. A célula galvânica funciona com base no princípio de que a oxidação do Zn a $Zn^{2+}$ e a redução do $Cu^{2+}$ a Cu podem ser levadas a ocorrer simultaneamente em locais separados, com a transferência de elétrons acontecendo por meio de um condutor exterior. As barras de zinco e cobre são chamadas *eletrodos*. Este sistema particular de eletrodos (Zn e Cu) e soluções ($ZnSO_4$ e $CuSO_4$) é chamado de célula de Daniell. Por definição, em uma célula galvânica, *o eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado* ***ânodo*** *e o eletrodo onde ocorre a redução é o* ***cátodo***.

Na ordem alfabética, ânodo precede cátodo e oxidação precede redução. Portanto, o ânodo é onde ocorre a oxidação e o cátodo é onde ocorre a redução.

Para a célula de Daniell, as *reações de oxidação e de redução nos eletrodos* designadas ***reações de semicélula*** são:

As reações de semicélula são semelhantes às semirreações discutidas anteriormente.

Eletrodo de Zn (ânodo): $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Eletrodo de Cu (cátodo): $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

Note que, a não ser que as duas soluções estejam separadas uma da outra, os íons $Cu^{2+}$ reagirão diretamente com a barra de zinco:

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

não havendo produção de trabalho elétrico útil.

Animação
Operação da célula voltaica

Para completar o circuito elétrico, as soluções têm de ser ligadas entre si por um meio condutor pelo qual os cátions e os ânions possam se mover de um compartimento para o outro. Esta exigência é satisfeita por uma *ponte salina*, a qual, na sua forma mais simples, é um tubo em U invertido que contém uma solução eletrolítica inerte, como KCl ou $NH_4NO_3$, cujos íons não reagirão com os outros

**Figura 18.1** Uma célula galvânica. A ponte salina (um tubo em U invertido) contendo uma solução de KCl proporciona um meio eletricamente condutor entre as duas soluções. As aberturas do tubo em U estão levemente rolhadas com bolas de algodão para impedir que a solução de KCl flua para dentro do compartimento, enquanto permite o movimento dos ânions e cátions. A luz acende à medida que os elétrons fluem no circuito exterior do eletrodo de Zn (ânodo) para o eletrodo de Cu (cátodo).

íons em solução ou com os eletrodos (ver Figura 18.1). No decorrer da reação redox global, os elétrons fluem no circuito exterior pelo fio condutor do ânodo (eletrodo de Zn) para o cátodo (eletrodo de Cu). Na solução, os cátions ($Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$ e $K^+$) se moverão na direção do cátodo, ao passo que os ânions ($SO_4^{2-}$ e $Cl^-$) se moverão na direção do ânodo. Na ausência da ponte salina que liga as duas soluções, a formação de carga positiva no compartimento anódico (devido à formação de íons $Zn^{2+}$) e de carga negativa no compartimento catódico (originada quando alguns íons $Cu^{2+}$ são reduzidos a Cu) impediria rapidamente a célula de operar.

O fato de haver um fluxo de corrente elétrica do ânodo para o cátodo deve-se a uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Este fluxo de corrente elétrica é semelhante à queda de água em uma catarata, que ocorre devido à diferença de energia potencial, ou ao fluxo de um gás de uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão. *A diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo* pode ser medida experimentalmente usando um voltímetro (Figura 18.2). A voltagem entre os eletrodos de uma célula galvânica é chamada de ***voltagem da célula***, ou *potencial de célula*. Outra designação comum para a voltagem da célula é ***força eletromotriz***, ou ***fem (E)***, que, apesar do seu nome, é uma medida de voltagem e não de força. Veremos mais adiante que o potencial de uma célula depende não só da natureza dos eletrodos e dos íons, mas também das concentrações de íons e da temperatura à qual a célula opera.

Chama-se de *diagrama de célula* a notação convencional usada para representar as células galvânicas. Para a célula de Daniell representada na Figura 18.1, e considerando que as concentrações dos íons $Zn^{2+}$ e $Cu^{2+}$ são 1*M*, o diagrama da célula é

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\,M)\,||\,Cu^{2+}(1\,M)\,|\,Cu(s)$$

**Figura 18.2** Montagem experimental da célula galvânica descrita na Figura 18.1. Repare no tubo em U (ponte salina) que liga os dois copos. Quando as concentrações de $ZnSO_4$ e de $CuSO_4$ são 1 molar (1M) a 25°C, o potencial da célula é 1,10 V. Não há fluxo elétrico entre os eletrodos durante a medição da voltagem.

Ponte salina

Os traços verticais representam um limite de fase. Por exemplo, o eletrodo de Zn é sólido e os íons $Zn^{2+}$ (provenientes do $ZnSO_4$) estão em solução. Assim, colocamos um traço entre o Zn e o $Zn^{2+}$ para indicar o contato entre as fases. O traço duplo indica a presença da ponte salina. Por convenção, o ânodo é escrito primeiro à esquerda do traço duplo e os demais componentes aparecem pela ordem que os encontramos quando nos deslocamos do ânodo para o cátodo.

## 18.3 Potenciais padrão de redução

Quando ambas as concentrações dos íons $Cu^{2+}$ e $Zn^{2+}$ são 1,0 *M*, verifica-se que o potencial ou a fem da célula de Daniell é 1,10 V a 25°C (ver Figura 18.2). Como relacionar este potencial com a reação redox correspondente? Assim como a reação global da célula pode ser considerada a soma de duas reações de semicélula, a fem medida também pode ser vista como a soma dos potenciais elétricos nos eletrodos de Zn e Cu. Conhecendo um destes potenciais de eletrodo, poderíamos obter o outro por subtração (de 1,10 V). Não é possível medir o potencial de um único eletrodo, mas se fixarmos arbitrariamente em zero o valor do potencial de um dado eletrodo, poderemos usá-lo para determinar os potenciais relativos de outros eletrodos. O eletrodo de hidrogênio, representado na Figura 18.3, serve como referência para este fim. Hidrogênio gasoso é borbulhado em uma solução de ácido clorídrico a 25°C. O eletrodo de platina tem duas funções. Primeiro, ele proporciona uma superfície na qual poderá ocorrer a dissociação das moléculas de hidrogênio:

**A escolha de uma referência arbitrária para medir o potencial de um eletrodo é semelhante à escolha da superfície do oceano como altitude de referência (atribuindo-lhe o valor zero metro), considerando então qualquer altitude terrestre como um certo número de metros acima ou abaixo do nível do mar.**

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Segundo, ele funciona como um condutor elétrico para o circuito exterior.

Em condições padrão (isto é, quando a pressão de $H_2$ é 1 atm e a concentração da solução de HCl é 1 *M*), o potencial para a reação de redução do $H^+$ a 25°C é definido como *exatamente* zero:

$$2H^+(1\,M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\text{ atm}) \qquad E° = 0\text{ V}$$

$H_2$ gasoso a 1 atm

Eletrodo de Pt

1 *M* HCl

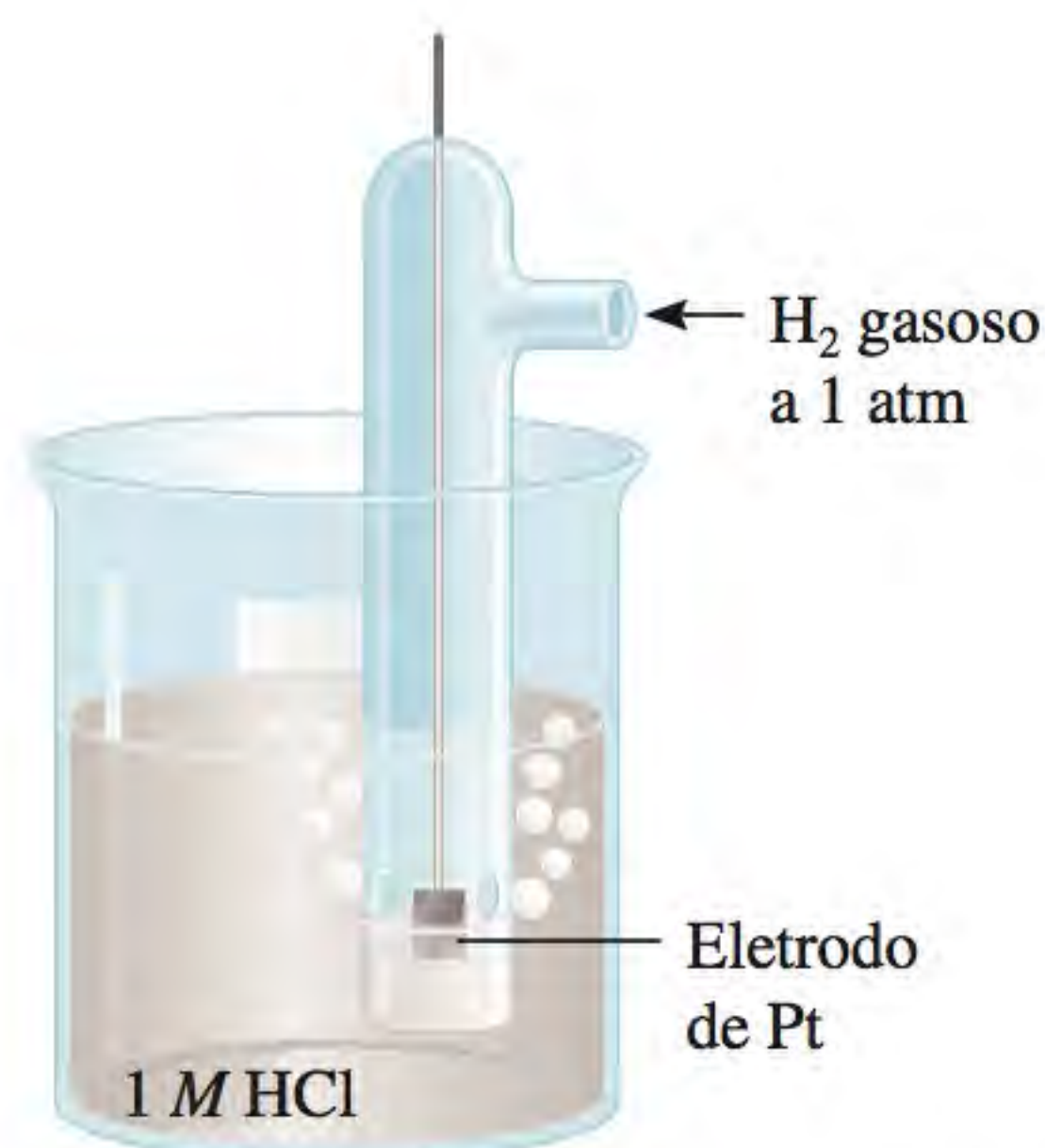



**Figura 18.3** Eletrodo de hidrogênio nas condições padrão. Hidrogênio gasoso a 1 atm é borbulhado em uma solução de HCl 1 *M*. O eletrodo de platina faz parte do eletrodo de hidrogênio.

O expoente "°" designa as condições padrão e $E°$ é o ***potencial padrão de redução***, definido *como o potencial associado à reação de redução que ocorre em um eletrodo quando todos os solutos possuem concentração 1 M e todos os gases estão a 1 atm*. Portanto, o potencial padrão de redução do eletrodo de hidrogênio é zero. O eletrodo de hidrogênio é chamado de *eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)*.

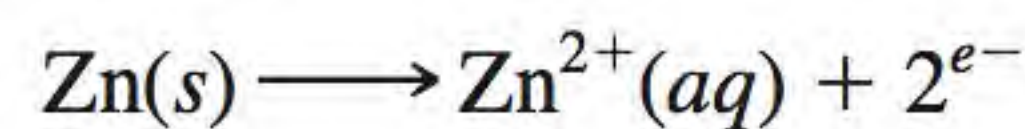
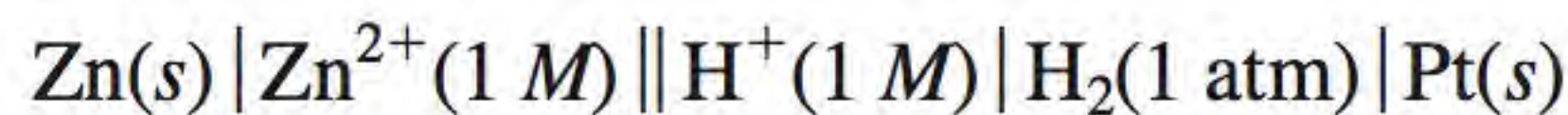
Podemos usar o EPH para medir os potenciais de outros tipos de eletrodos. A Figura 18.4 mostra uma célula galvânica constituída por um eletrodo de Zn

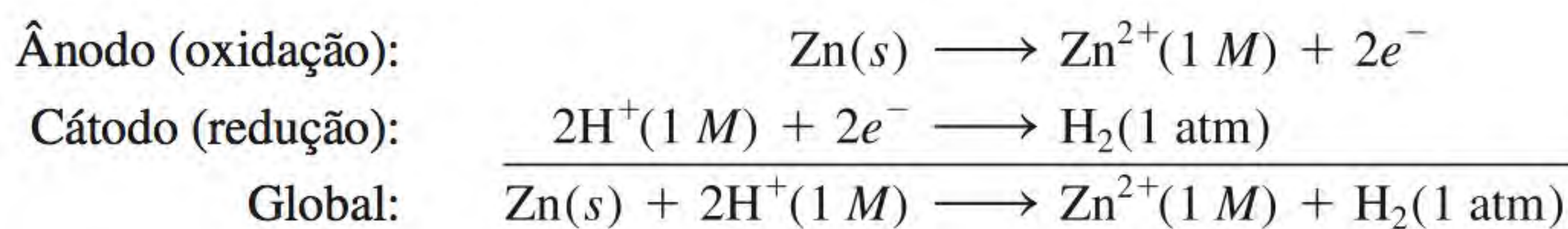
**Figura 18.4** (a) Célula constituída por um eletrodo de zinco e um eletrodo de hidrogênio. (b) Célula constituída por um eletrodo de cobre e um eletrodo de hidrogênio. Ambas as células se encontram nas condições padrão. Note que em (a) o EPH atua como cátodo, mas em (b) atua como ânodo. Conforme mencionado na Figura 18.2, não há fluxo elétrico entre os eletrodos durante a medição da voltagem.

e um EPH. Neste caso, o eletrodo de Zn funciona como ânodo e o EPH como cátodo. Chegamos a esta conclusão pelo fato de a massa do eletrodo de Zn diminuir durante o funcionamento da célula, o que está de acordo com a perda do zinco para a solução por meio da reação de oxidação:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2^{e-}$$

O diagrama da célula é:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\ M)\,\|\,H^{+}(1\ M)\,|\,H_2(1\ \text{atm})\,|\,Pt(s)$$

Conforme mencionado anteriormente, o eletrodo de Pt proporciona a superfície na qual ocorrerá a redução. Quando todos os reagentes estão no estado padrão (isto é, $H_2$ a 1 atm, íons $H^+$ e $Zn^{2+}$ a 1 $M$), a fem da célula é 0,76 V a 25°C. Podemos escrever as reações de semicélula da seguinte forma:

$$\begin{array}{rrcl} \text{Ânodo (oxidação):} & Zn(s) & \longrightarrow & Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & 2H^+(1\ M) + 2e^- & \longrightarrow & H_2(1\ \text{atm}) \\ \hline \text{Global:} & Zn(s) + 2H^+(1\ M) & \longrightarrow & Zn^{2+}(1\ M) + H_2(1\ \text{atm}) \end{array}$$

Por convenção, a ***fem padrão*** da célula, $E^\circ_{célula}$, é o resultado da contribuição anódica e da contribuição catódica e é dada por

$$E^\circ_{\text{célula}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \qquad (18.1)$$

em que $E^\circ_{\text{cátodo}}$ e $E^\circ_{\text{ânodo}}$ são *ambos* os potenciais padrão de redução dos eletrodos. Para a célula Zn-EPH, temos

$$E^\circ_{\text{célula}} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$
$$0{,}76\ V = 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

em que os índices $H^+/H_2$ e $Zn^{2+}/Zn$ significam, respectivamente, $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ e $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$. Portanto, o potencial padrão de redução do zinco, $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$, é $-0{,}76$ V.

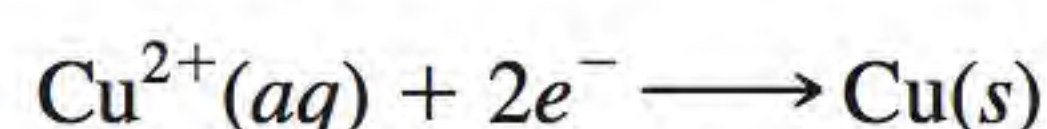
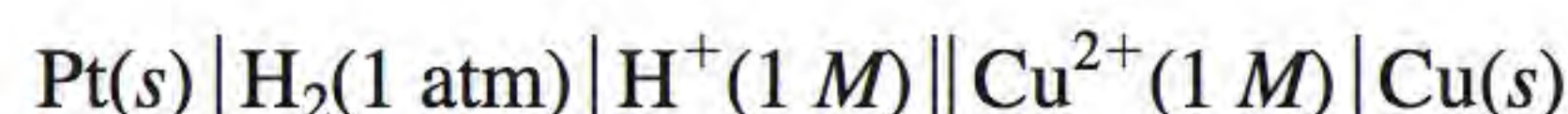
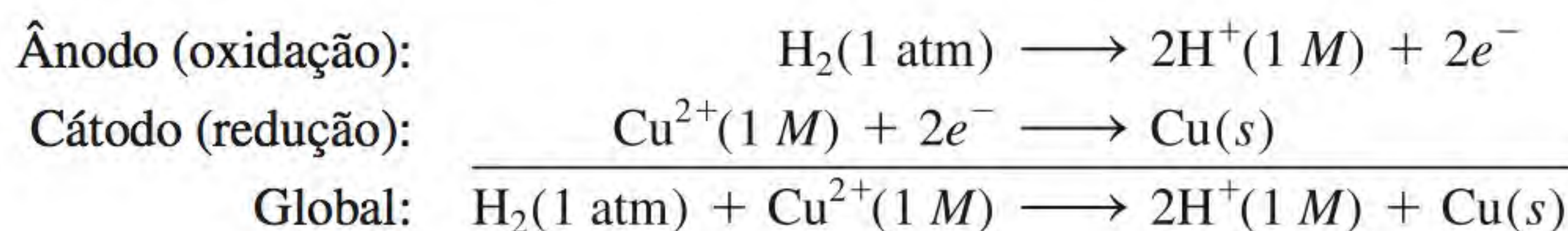
O potencial padrão do eletrodo de cobre pode ser obtido de modo semelhante, usando uma célula com um eletrodo de cobre e um EPH [Figura 18.4(b)]. Neste caso, o eletrodo de cobre é o cátodo porque a sua massa aumenta durante o funcionamento da célula, o que é consistente com a reação de redução:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

O diagrama da célula é

$$\text{Pt}(s)\,|\,\text{H}_2(1\text{ atm})\,|\,\text{H}^+(1\,M)\,\|\,\text{Cu}^{2+}(1\,M)\,|\,\text{Cu}(s)$$

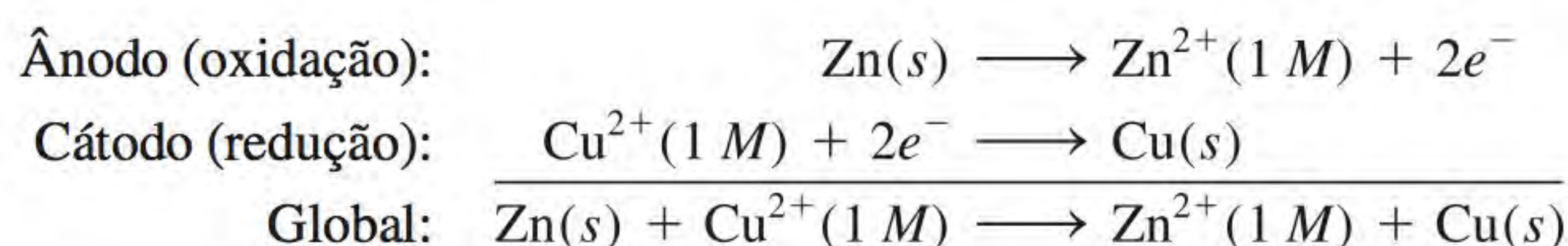
e as reações de semicélula são

$$\begin{array}{rr}
\text{Ânodo (oxidação):} & \text{H}_2(1\text{ atm}) \longrightarrow 2\text{H}^+(1\,M) + 2e^- \\
\text{Cátodo (redução):} & \text{Cu}^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s) \\
\hline
\text{Global:} & \text{H}_2(1\text{ atm}) + \text{Cu}^{2+}(1\,M) \longrightarrow 2\text{H}^+(1\,M) + \text{Cu}(s)
\end{array}$$

Em condições padrão e a 25°C, a fem da célula é 0,34 V, de modo que escrevemos

$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\
0{,}34\text{ V} &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} \\
&= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0
\end{aligned}$$

Neste caso, o potencial padrão de redução do cobre, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, é 0,34 V, em que o índice significa $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$.

Para a célula de Daniell representada na Figura 18.1, agora podemos escrever

$$\begin{array}{rr}
\text{Ânodo (oxidação):} & \text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(1\,M) + 2e^- \\
\text{Cátodo (redução):} & \text{Cu}^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s) \\
\hline
\text{Global:} & \text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(1\,M) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(1\,M) + \text{Cu}(s)
\end{array}$$

A fem da célula é

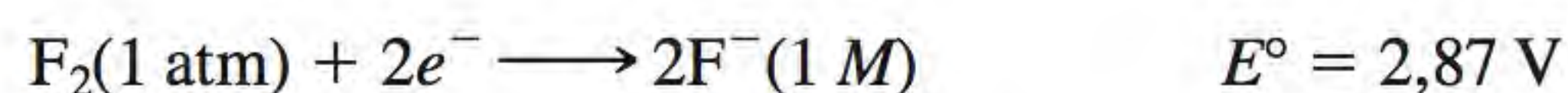
$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\
&= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\
&= 0{,}34\text{ V} - (-0{,}76\text{ V}) \\
&= 1{,}10\text{ V}
\end{aligned}$$

Como no caso de $\Delta G^\circ$ (p. 795), podemos usar o sinal de $E^\circ$ para prever a espontaneidade de uma reação redox. Um valor positivo de $E^\circ$ significa que a formação de produtos é favorecida na reação redox quando se atinge o equilíbrio. De modo inverso, um valor negativo de $E^\circ$ significa que no equilíbrio existirão mais reagentes do que produtos. Mais adiante neste capítulo analisaremos as relações entre $E^\circ_{\text{célula}}$, $\Delta G^\circ$ e K.

A série de atividades na Figura 4.16 é baseada nos dados apresentados na Tabela 18.1.

A Tabela 18.1 apresenta os potenciais padrão de redução para um conjunto de reações de semicélula. Por definição, o EPH tem um valor de $E^\circ$ de 0,00 V. Abaixo do EPH, os potenciais padrão de redução negativos aumentam, enquanto acima dele são os potenciais padrão de redução positivos que aumentam. É importante compreender os seguintes aspectos relativos à tabela:

1. Os valores de $E^\circ$ referem-se às reações de semicélula lidas no sentido direto (da esquerda para a direita).
2. Quanto mais positivo for $E^\circ$, maior é a tendência de a substância ser reduzida. Por exemplo, a reação de semicélula

   $$\text{F}_2(1\text{ atm}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(1\,M) \qquad E^\circ = 2{,}87\text{ V}$$

   tem o valor mais elevado de $E^\circ$ de todas as reações de semicélula. Assim, $F_2$ é o agente oxidante *mais forte* porque tem a maior tendência para ser reduzido. No outro extremo há a reação

   $$\text{Li}^+(1\,M) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s) \qquad E^\circ = -3{,}05\text{ V}$$

**Tabela 18.1** Potenciais padrão de redução a 25°C*

| Semirreação | $E°$(V) |
|---|---|
| $F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$ | +2,87 |
| $O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$ | +2,07 |
| $Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$ | +1,82 |
| $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$ | +1,77 |
| $PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$ | +1,70 |
| $Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$ | +1,61 |
| $MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$ | +1,51 |
| $Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$ | +1,50 |
| $Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$ | +1,36 |
| $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$ | +1,33 |
| $MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$ | +1,23 |
| $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ | +1,23 |
| $Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$ | +1,07 |
| $NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$ | +0,96 |
| $2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$ | +0,92 |
| $Hg_2^{2+}(aq) + 2^{e^-} \longrightarrow 2Hg(l)$ | +0,85 |
| $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$ | +0,80 |
| $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$ | +0,77 |
| $O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$ | +0,68 |
| $MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$ | +0,59 |
| $I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$ | +0,53 |
| $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH_2(aq)$ | +0,40 |
| $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ | +0,34 |
| $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ | +0,22 |
| $SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$ | +0,20 |
| $Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$ | +0,15 |
| $Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$ | +0,13 |
| $2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ | 0,00 |
| $Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$ | −0,13 |
| $Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$ | −0,14 |
| $Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$ | −0,25 |
| $Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$ | −0,28 |
| $PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$ | −0,31 |
| $Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$ | −0,40 |
| $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$ | −0,44 |
| $Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$ | −0,74 |
| $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$ | −0.76 |
| $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ | −0,83 |
| $Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$ | −1,18 |
| $Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$ | −1,66 |
| $Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$ | −1,85 |
| $Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$ | −2,37 |
| $Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$ | −2,71 |
| $Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$ | −2,87 |
| $Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$ | −2,89 |
| $Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$ | −2,90 |
| $K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$ | −2,93 |
| $Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$ | −3,05 |

Força crescente como agente oxidante ↑

Força crescente como agente redutor ↓

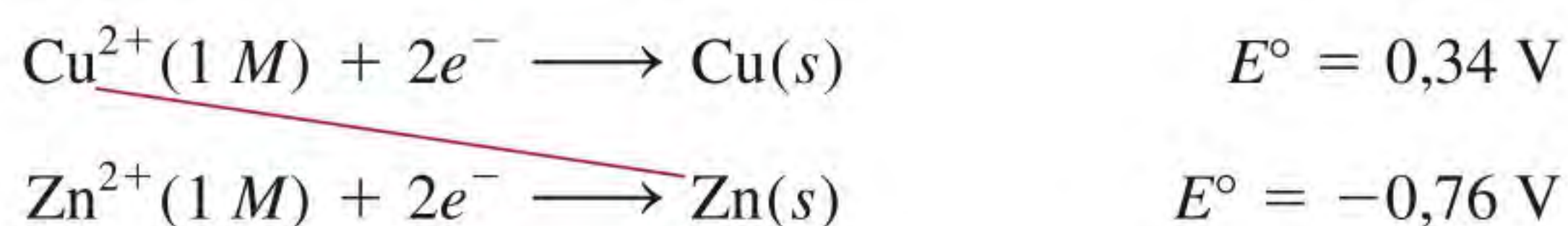
* Para todas as semirreações a concentração das espécies dissolvidas é 1 *M* e a pressão dos gases é 1 atm. Estes são os valores padrão.

que apresenta o valor de $E°$ mais negativo. Portanto, o íon $Li^+$ é o agente oxidante *mais fraco* porque é a espécie mais difícil de reduzir. De modo inverso, dizemos que o íon $F^-$ é o agente redutor mais fraco e o Li metálico é o agente redutor mais forte. Em condições padrão, a força dos agentes oxidantes (as espécies presentes no lado esquerdo das semirreações da Tabela 18.1) aumenta de baixo para cima e a força dos agentes redutores (as espécies presentes no lado direito das mesmas semirreações) aumenta de cima para baixo.

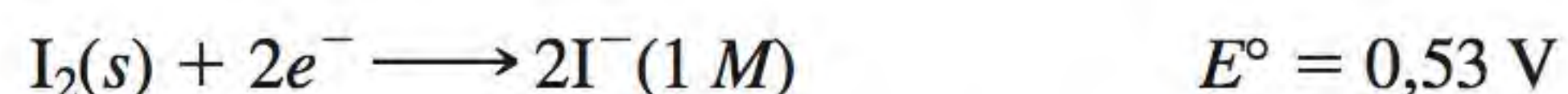
3. As reações de semicélula são reversíveis. Qualquer eletrodo pode funcionar quer como ânodo quer como cátodo dependendo das condições. Vimos anteriormente que em uma célula o EPH funciona como cátodo ($H^+$ é reduzido a $H_2$) quando acoplado com o zinco; no entanto, quando acoplado ao cobre, ele funciona como ânodo ($H_2$ é oxidado a $H^+$).
4. Em condições padrão, qualquer espécie situada à esquerda em uma dada reação de semicélula reagirá espontaneamente com uma espécie situada à direita em qualquer reação de semicélula localizada *abaixo* dela na Tabela 18.1. Este princípio é por vezes chamado de *regra da diagonal*. No caso da célula de Daniell

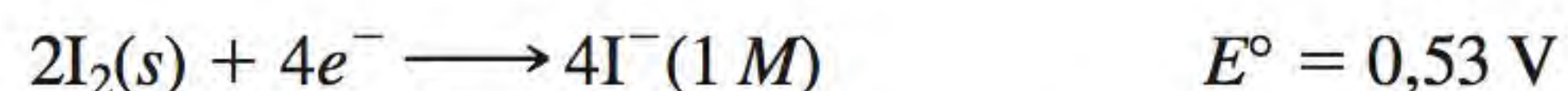
A linha diagonal cinza mostra que $Cu^{2+}$ é o agente oxidante e Zn é o agente redutor.

$$Cu^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = 0{,}34\text{ V}$$

$$Zn^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\text{ V}$$

Vemos que a substância no lado esquerdo da primeira reação de semicélula é o $Cu^{2+}$ e que a substância no lado direito da segunda reação de semicélula é o Zn. Portanto, como já vimos, o Zn reduz espontaneamente o $Cu^{2+}$ para formar $Zn^{2+}$ e Cu.

5. A modificação dos coeficientes estequiométricos de uma reação de semicélula *não* afeta o valor de $E°$ porque os potenciais de eletrodo são propriedades intensivas. Isso significa que o valor de $E°$ não é afetado pelo tamanho dos eletrodos nem pela quantidade de solução presente. Por exemplo

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\,M) \qquad E° = 0{,}53\text{ V}$$

mas $E°$ não varia se ambos os membros da semirreação forem multiplicados por 2:

$$2I_2(s) + 4e^- \longrightarrow 4I^-(1\,M) \qquad E° = 0{,}53\text{ V}$$

6. Assim como para $\Delta H$, $\Delta G$ e $\Delta S$, sempre que se inverter a reação de semicélula, $E°$ muda de sinal mantendo, no entanto, o seu valor.

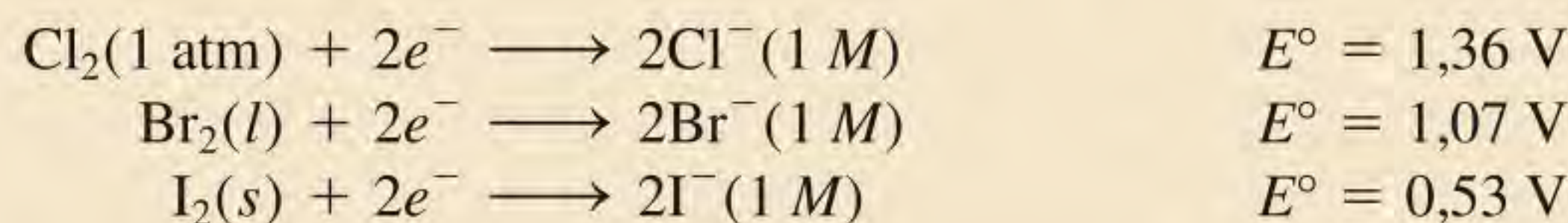
Como os Exemplos 18.2 e 18.3 mostram, a Tabela 18.1 permite prever o resultado de uma dada reação redox nas condições padrão, quer ela ocorra em uma célula galvânica em que o agente oxidante e o redutor estão separados fisicamente um do outro, ou em um recipiente, onde os reagentes se encontram no mesmo meio.

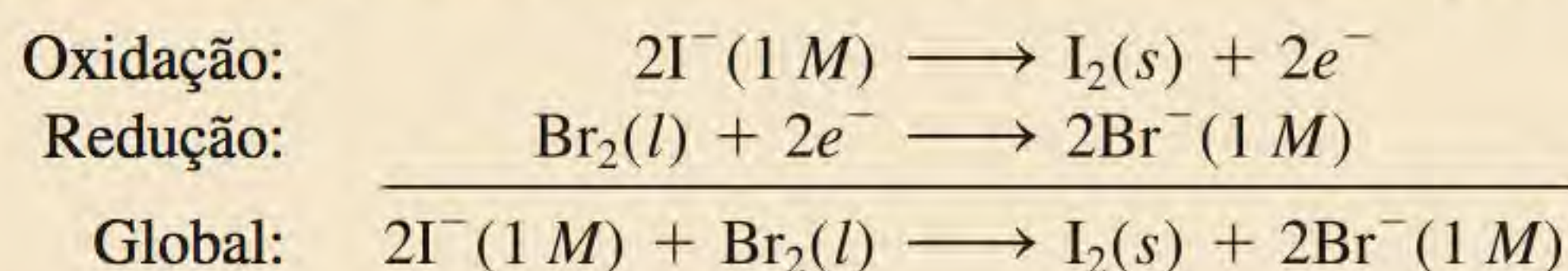
## Exemplo 18.2

Preveja o que acontecerá ao adicionar bromo ($Br_2$) a uma solução contendo NaCl e NaI a 25°C. Admita que todas as espécies estão no estado padrão.

***Estratégia*** Para prever que reação(ões) redox ocorrerá(ão), temos de comparar os potenciais padrão de redução do $Cl_2$, $Br_2$ e $I_2$ e aplicar a regra da diagonal.

***Resolução*** Consultando a Tabela 18.1, escrevemos as reações e os respectivos potenciais padrão de redução:

$$Cl_2(1\text{ atm}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(1\,M) \qquad E° = 1{,}36\text{ V}$$
$$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\,M) \qquad E° = 1{,}07\text{ V}$$
$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\,M) \qquad E° = 0{,}53\text{ V}$$

Aplicando a regra da diagonal, vemos que o $Br_2$ oxidará o $I^-$, mas não oxidará o $Cl^-$. Portanto, a única reação que ocorrerá de forma apreciável nas condições padrão será:

$$\text{Oxidação:} \quad 2I^-(1\,M) \longrightarrow I_2(s) + 2e^-$$
$$\text{Redução:} \quad Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\,M)$$
$$\text{Global:} \quad 2I^-(1\,M) + Br_2(l) \longrightarrow I_2(s) + 2Br^-(1\,M)$$

***Verificação*** Podemos confirmar esta conclusão pelo cálculo de $E°_{\text{célula}}$. Tente fazê-lo. Repare que os íons $Na^+$ são inertes, por isso, não participam da reação redox.

Problemas semelhantes: 18.14, 18.17.

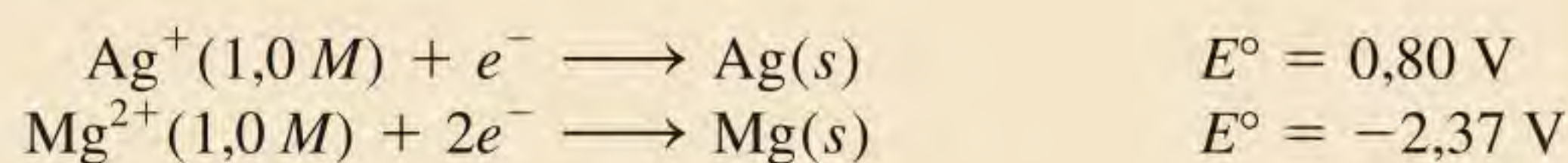
***Exercício*** O Sn pode reduzir o $Zn^{2+}$ (*aq*) em condições padrão?

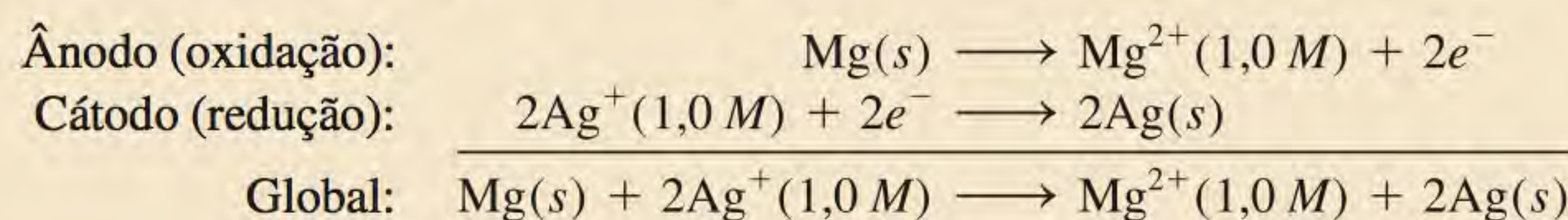
## Exemplo 18.3

Uma célula galvânica é constituída por um eletrodo de Mg mergulhado em uma solução 1,0 *M* de $Mg(NO_3)_2$ e por um eletrodo de Ag mergulhado em uma solução 1,0 *M* de $AgNO_3$. Calcule a fem padrão da célula a 25°C.

***Estratégia*** À primeira vista parece difícil identificar o ânodo e o cátodo na célula galvânica. Consultando a Tabela 18.1, escrevemos as semirreações para Ag e Mg e os respectivos potenciais padrão de redução. Aplicando a regra da diagonal, identificamos o ânodo e o cátodo.

***Resolução*** Os potenciais padrão são:

$$Ag^+(1{,}0\,M) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = 0{,}80\text{ V}$$
$$Mg^{2+}(1{,}0\,M) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2{,}37\text{ V}$$

Aplicando a regra da diagonal, vemos que $Ag^+$ oxidará Mg:

$$\text{Ânodo (oxidação):} \quad Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(1{,}0\,M) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (redução):} \quad 2Ag^+(1{,}0\,M) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s)$$
$$\text{Global:} \quad Mg(s) + 2Ag^+(1{,}0\,M) \longrightarrow Mg^{2+}(1{,}0\,M) + 2Ag(s)$$

Repare que, para balancear a equação global, multiplicamos a reação de redução do $Ag^+$ por 2. Podemos fazer isso porque $E°$ é uma propriedade intensiva e, portanto, o seu valor não é afetado por este procedimento. Obtemos então a fem da célula utilizando a Equação (18.1) e a Tabela 18.1:

$$\begin{aligned} E°_{\text{célula}} &= E°_{\text{cátodo}} - E°_{\text{ânodo}} \\ &= E°_{Ag^+/Ag} - E°_{Mg^{2+}/Mg} \\ &= 0{,}80\text{ V} - (-2{,}37\text{ V}) \\ &= 3{,}17\text{ V} \end{aligned}$$

***Verificação*** O valor positivo de $E°$ mostra que a reação direta é favorecida.

Problemas semelhantes: 18.11, 18.12.

***Exercício*** Qual é a fem padrão de uma célula galvânica constituída por um eletrodo de Cd mergulhado em uma solução 1,0 *M* de $Cd(NO_3)_2$ e por um eletrodo de Cr mergulhado em uma solução 1,0 *M* de $Cr(NO_3)_3$ a 25°C?

### Revisão de conceitos

Qual dos seguintes metais reagirá com (isto é, será oxidado por) $HNO_3$, mas não com HCl: Cu, Zn, Ag?

## 18.4 Termodinâmica das reações redox

A nossa próxima etapa consiste em ver como $E^\circ_{\text{célula}}$ está relacionado com outras grandezas termodinâmicas, como $\Delta G^\circ$ e $K$. Em uma célula galvânica, a energia química é convertida em energia elétrica para produzir trabalho elétrico, como para movimentar um motor elétrico. A energia elétrica é, neste caso, o produto da fem da célula pela carga elétrica total (em coulombs) que atravessa a célula:

$$\text{energia elétrica} = \text{volts} \times \text{coulombs} = \text{joules}$$

A igualdade significa que

$$1\ \text{J} = 1\ \text{C} \times 1\ \text{V}$$

A carga total é determinada pelo número de elétrons que passa através da célula, assim, temos

$$\text{carga total} = \text{número de } e^- \times \text{carga de um } e^-$$

Geralmente é mais conveniente expressar a carga total em quantidades molares. A carga de um mol de elétrons é designada ***constante de Faraday (F)***, em homenagem ao químico e físico inglês Michael Faraday,[1] onde

Na maioria dos cálculos, arredondamos a constante de Faraday para 96 500 C/mol $e^-$.

$$\begin{aligned} 1\ F &= 6{,}022 \times 10^{23}\ e^-/\text{mol}\ e^- \times 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C}/e^- \\ &= 9{,}647 \times 10^4\ \text{C/mol}\ e^- \end{aligned}$$

Portanto, a carga total pode agora ser expressa por $nF$, onde $n$ é o número de mols dos elétrons trocados entre o agente oxidante e o agente redutor na equação redox global do processo eletroquímico.

A fem medida ($E_{\text{célula}}$) é o potencial *máximo* que a célula pode atingir. Portanto, o trabalho elétrico ($w_{\text{ele}}$), que é o trabalho máximo que pode ser realizado ($w_{\text{max}}$), é dado pelo produto da carga total e da fem da célula:

$$w_{\text{max}} = w_{\text{ele}} = -nFE_{\text{célula}}$$

A convenção de sinais para o trabalho elétrico é a mesma que foi utilizada para o trabalho *P-V*, discutido na Seção 6.3.

O sinal negativo indica que o trabalho é realizado pelo sistema (célula galvânica) sobre o exterior. No Capítulo 17 definiu-se energia livre como a energia disponível para realizar trabalho. Especificamente, a variação de energia livre ($\Delta G$) representa a quantidade máxima de trabalho útil que pode ser obtida de uma reação:

$$\Delta G = w_{\text{max}} = w_{\text{ele}}$$

[1] Michael Faraday (1791-1867). Químico e físico inglês, reconhecido como o grande cientista experimental do século XIX. Ele começou a trabalhar aos 13 anos como aprendiz de encadernador, mas logo se interessou por questões científicas ao ler um livro de química. Faraday inventou o motor elétrico e foi o primeiro a demonstrar o princípio de funcionamento dos geradores elétricos. Além de contribuições notáveis para as áreas de eletricidade e magnetismo, Faraday trabalhou também em atividade óptica e descobriu e deu nome ao benzeno.

Portanto, é possível escrever

$$\Delta G = -nFE_{\text{célula}} \tag{18.2}$$

Para uma reação espontânea, $\Delta G$ é negativo. Como $n$ e $F$ são ambos quantidades positivas, $E_{\text{célula}}$ também tem de ser positiva. Para as reações em que os reagentes e os produtos estão no estado padrão (1 $M$ ou 1 atm), a Equação (18.2) transforma-se em

$$\Delta G° = -nFE°_{\text{célula}} \tag{18.3}$$

Agora podemos relacionar $E°_{\text{célula}}$ com a constante de equilíbrio ($K$) de uma reação redox. Na Seção 17.5 vimos que a variação da energia livre padrão, $\Delta G°$, associada a uma reação está relacionada com a sua constante de equilíbrio por meio de [ver Equação (17.14)]:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

Portanto, a partir das Equações (17.14) e (18.3), obtemos

$$-nFE°_{\text{célula}} = -RT \ln K$$

Resolvendo $E°_{\text{célula}}$ temos

$$E°_{\text{célula}} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{18.4}$$

Quando $T = 298$ K, a Equação (18.4) pode ser simplificada substituindo $R$ e $F$ pelos seus valores:

Nos cálculos que envolvem $F$, o símbolo $e^-$ é por vezes omitido.

$$E°_{\text{célula}} = \frac{(8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96.500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

ou

$$E°_{\text{célula}} = \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln K \tag{18.5}$$

Transformando o logaritmo natural em logaritmo decimal, a Equação (18.5) assume a seguinte forma:

$$E°_{\text{célula}} = \frac{0{,}0592 \text{ V}}{n} \log K \tag{18.6}$$

Portanto, se qualquer uma das três quantidades $\Delta G°$, $K$ ou $E°_{\text{célula}}$ for conhecida, as outras duas podem ser calculadas usando a Equação (17.14), a Equação (18.3) ou a Equação (18.4) (Figura 18.5). A Tabela 18.2 sintetiza as relações entre $\Delta G°$, $K$ e $E°_{\text{célula}}$ e também o modo de caracterizar a espontaneidade de uma reação redox. Por uma questão de simplicidade, omitimos o subscrito "célula" em $E$ e $E°$.

Os Exemplos 18.4 e 18.5 aplicam as Equações (18.3) e (18.5).

**Figura 18.5** Relações entre $E°$, $K$ e $\Delta G°$.

## Exemplo 18.4

Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C:

$$Sn(s) + 2Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq) + 2Cu^{+}(aq)$$

(*Continua*)

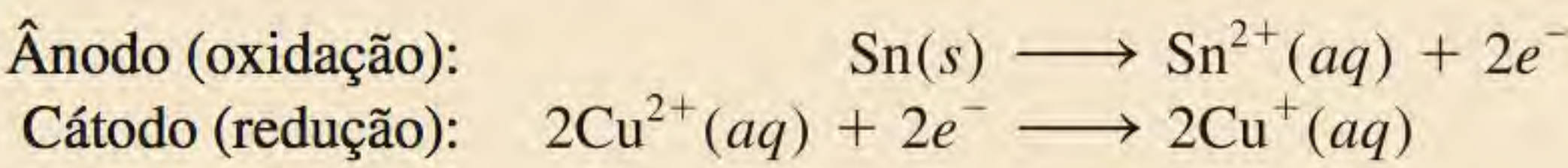
**Tabela 18.2** Relações entre $\Delta G°$, $K$ e $E°_{célula}$

| $\Delta G°$ | $K$ | $E°_{célula}$ | Reações em condições padrão |
|---|---|---|---|
| Negativa | $> 1$ | Positiva | Espontânea (favorece formação de produtos) |
| 0 | $= 1$ | 0 | Em equilíbrio |
| Positiva | $< 1$ | Negativa | Não espontânea (favorece a formação de reagentes) |

(*Continuação*)

***Estratégia*** A relação entre a constante de equilíbrio $K$ e a fem padrão é dada pela Equação (18.5): $E°_{célula} = (0{,}0257\ V/n)\ \ln K$. Portanto, se podemos determinar a fem padrão, podemos também calcular a constante de equilíbrio. É possível calcular $E°_{célula}$ para uma célula galvânica hipotética constituída por dois pares redox ($Sn^{2+}/Sn$ e $Cu^{2+}/Cu^{+}$) a partir dos potenciais padrão de redução listados na Tabela 18.1.

***Resolução*** As reações de semicélula são:

$$\text{Ânodo (oxidação):}\quad Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (redução):}\quad 2Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Cu^{+}(aq)$$

$$\begin{aligned} E°_{célula} &= E°_{cátodo} - E°_{ânodo} \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu^{+}} - E°_{Sn^{2+}/Sn} \\ &= 0{,}15\ V - (-0{,}14\ V) \\ &= 0{,}29\ V \end{aligned}$$

A Equação (18.5) pode ser escrita assim

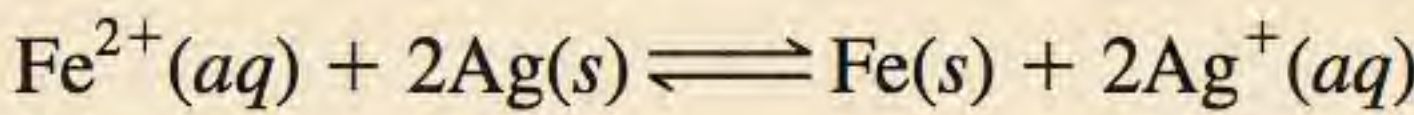
$$\ln K = \frac{nE°}{0{,}0257\ V}$$

Na reação global, $n = 2$. Logo

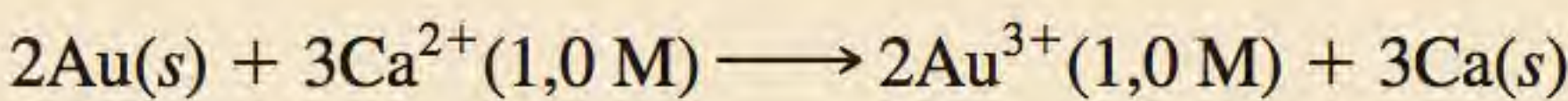
$$\ln K = \frac{(2)(0{,}29\ V)}{0{,}0257\ V} = 22{,}6$$
$$K = e^{22{,}6} = 7 \times 10^{9}$$

Problemas semelhantes: 18.23, 18.24.

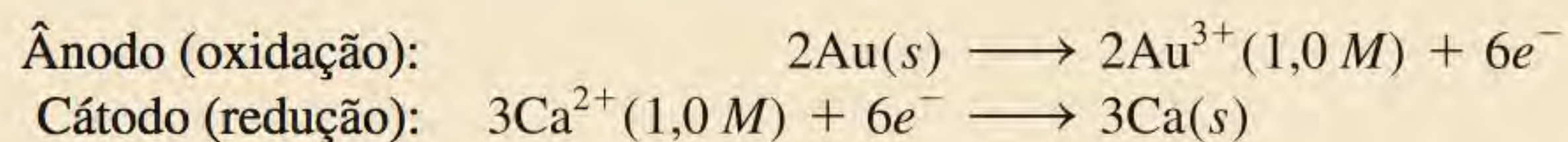
***Exercício*** Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C

$$Fe^{2+}(aq) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Fe(s) + 2Ag^{+}(aq)$$

## Exemplo 18.5

Calcule a variação de energia livre padrão associada à seguinte reação a 25°C.

$$2Au(s) + 3Ca^{2+}(1{,}0\ M) \longrightarrow 2Au^{3+}(1{,}0\ M) + 3Ca(s)$$

***Estratégia*** A relação entre a variação da energia livre padrão e a fem padrão de uma célula é dada pela Equação (18.3): $\Delta G° = -nFE°_{célula}$. Portanto, se podemos determinar $E°_{célula}$ podemos também calcular $\Delta G°$. É possível calcular $E°_{célula}$ para uma célula galvânica hipotética constituída por dois pares redox ($Au^{3+}/Au$ e $Ca^{2+}/Ca$) a partir dos potenciais padrão de redução listados na Tabela 18.1.

***Resolução*** As reações de semicélula são

$$\text{Ânodo (oxidação):} \quad 2Au(s) \longrightarrow 2Au^{3+}(1,0\,M) + 6e^-$$
$$\text{Cátodo (redução):} \quad 3Ca^{2+}(1,0\,M) + 6e^- \longrightarrow 3Ca(s)$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= E^\circ_{Ca^{2+}/Ca} - E^\circ_{Au^{3+}/Au} \\ &= -2,87\text{ V} - 1,50\text{ V} \\ &= -4,37\text{ V} \end{aligned}$$

Agora usamos a Equação (18.3):

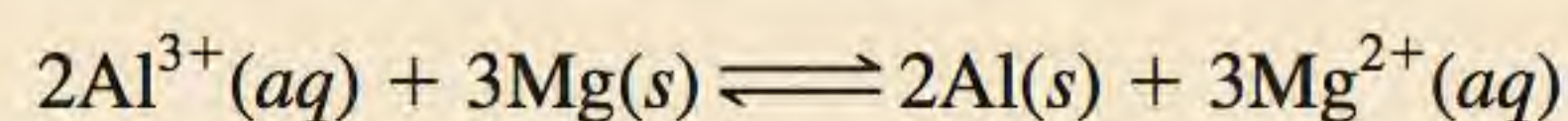
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

A reação global mostra que $n = 6$, de modo que

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(6)(96,500\text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4,37\text{ V}) \\ &= 2,53 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= 2,53 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

***Verificação*** O valor positivo e elevado de $\Delta G^\circ$ indica que a reação favorece os reagentes no equilíbrio. Este resultado é consistente com o valor negativo de $E^\circ$ para a célula galvânica.

***Exercício*** Calcule $\Delta G^\circ$ para a seguinte reação a 25°C.

$$2Al^{3+}(aq) + 3Mg(s) \rightleftharpoons 2Al(s) + 3Mg^{2+}(aq)$$

Problema semelhante: 18.26.

### Revisão de conceitos

Compare a facilidade na determinação da constante de equilíbrio de uma reação através de medidas eletroquímicas com aquelas por meios químicos em geral [ver Equação (17.14)].

## 18.5 Influência da concentração na fem da célula

Até agora abordamos reações redox em que os reagentes e os produtos se encontram nos respectivos estados padrão. No entanto, as condições padrão são frequentemente difíceis e, por vezes, impossíveis de manter. Contudo, há uma relação matemática entre a fem de uma célula galvânica e a concentração de reagentes e produtos em uma reação redox quando as condições são diferentes das condições padrão. Essa equação é derivada em seguida.

### Equação de Nernst

Considere uma reação redox do tipo

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

Da Equação (17.13), temos

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Como $\Delta G = -nFE$ e $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, a equação pode ser expressa como

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Dividindo ambos os membros da equação por $-nF$, obtemos

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \tag{18.7}$$

Repare que a equação de Nernst é utilizada para calcular a voltagem da célula em condições diferentes das condições padrão.

em que $Q$ é o quociente de reação (ver Seção 14.4). A Equação (18.7) é conhecida como ***equação de Nernst***.[2] A 298 K, a Equação (18.7) pode ser reescrita como

$$E = E° - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln Q \tag{18.8}$$

ou, passando a logaritmos decimais

$$E = E° - \frac{0{,}0592 \text{ V}}{n} \log Q \tag{18.9}$$

Durante o funcionamento da célula galvânica, os elétrons fluem do ânodo para o cátodo, resultando na formação de produto e na diminuição da concentração do reagente. Portanto, $Q$ aumenta, o que significa que $E$ diminui. Consequentemente, a célula atinge o equilíbrio. No equilíbrio, não há transferência de elétrons, assim $E = 0$ e $Q = K$, em que $K$ é a constante de equilíbrio.

A equação de Nernst permite calcular $E$ em função das concentrações de reagentes e produtos em uma reação redox. Por exemplo, para a célula de Daniell da Figura 18.1

$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$$

A equação de Nernst para esta célula a 25°C pode ser escrita como

Lembre-se de que as concentrações de sólidos puros (e de líquidos puros) não aparecem na expressão de Q.

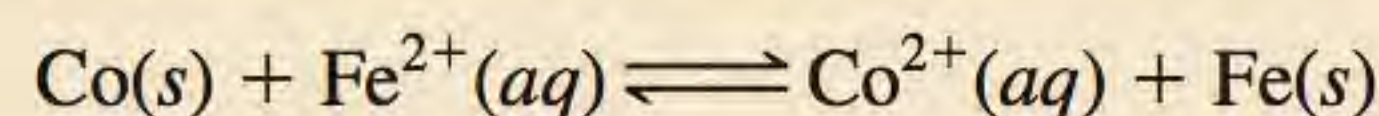
$$E = 1{,}10 \text{ V} - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Se a razão $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ for menor do que 1, ln $([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$ é um número negativo e, consequentemente, o segundo termo do lado direito da equação anterior é positivo. Nestas condições, $E$ é maior que a fem padrão $E°$. Se o quociente for maior do que 1, $E$ será menor do que $E°$.

O Exemplo 18.6 ilustra a utilização da equação de Nernst.

## Exemplo 18.6

Preveja se a reação seguinte ocorreria espontaneamente a 298 K:

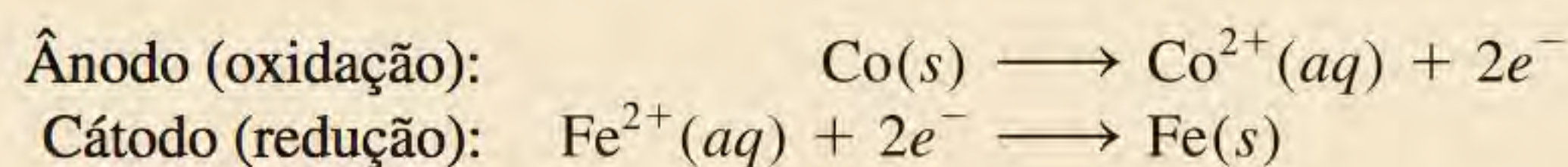
$$\text{Co}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(aq) + \text{Fe}(s)$$

sabendo que $[Co^{2+}] = 0{,}15\ M$ e $[Fe^{2+}] = 0{,}68\ M$.

***Estratégia*** Uma vez que a reação não ocorre nas condições padrão (as concentrações não são 1 $M$), precisamos da equação de Nernst [Equação (18.8)] para calcular a fem ($E$) de uma célula galvânica hipotética e determinar a espontaneidade da reação.

[2] Walther Hermann Nernst (1864-1941). Químico e físico alemão que desenvolveu seu trabalho essencialmente em soluções eletrolíticas e termodinâmica. Entre suas invenções está um piano elétrico. Recebeu o prêmio Nobel de Química em 1920 por sua contribuição para a termodinâmica.

A fem padrão ($E°$) pode ser calculada usando os potenciais padrão de redução da Tabela 18.1. Recorde que as substâncias sólidas não aparecem no quociente reacional ($Q$) na equação de Nernst. Note que são transferidos 2 mols de elétrons por mol da reação, isto é, $n = 2$.

***Solução*** As semirreações são:

$$\text{Ânodo (oxidação):} \quad Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (redução):} \quad Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$$

$$\begin{aligned} E°_{\text{célula}} &= E°_{\text{cátodo}} - E°_{\text{ânodo}} \\ &= E°_{Fe^{2+}/Fe} - E°_{Co^{2+}/Co} \\ &= -0{,}44 \text{ V} - (-0{,}28 \text{ V}) \\ &= -0{,}16 \text{ V} \end{aligned}$$

A partir da Equação (18.8), escrevemos

$$\begin{aligned} E &= E° - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E° - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= -0{,}16 \text{ V} - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0{,}15}{0{,}68} \\ &= -0{,}16 \text{ V} + 0{,}019 \text{ V} \\ &= -0{,}14 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que $E$ é negativo, a reação não é espontânea na direção em que está escrita.

Problemas semelhantes: 18.31, 18.32.

***Exercício*** A seguinte reação ocorrerá espontaneamente a 25°C, tendo em conta que $[Fe^{2+}] = 0{,}60\ M$ e $[Cd^{2+}] = 0{,}010\ M$?

$$Cd(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + Fe(s)$$

Suponha agora que queremos determinar o valor da razão $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ para a qual a reação do Exemplo 18.6 se tornaria espontânea. Podemos usar a Equação (18.8) do seguinte modo:

$$E = E° - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Primeiro consideramos $E$ igual a zero, dado que isso corresponde à situação de equilíbrio.

Quando $E = 0$, $Q = K$.

$$\begin{aligned} 0 &= -0{,}16 \text{ V} - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= -12{,}5 \\ \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= e^{-12{,}5} = K \end{aligned}$$

ou

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

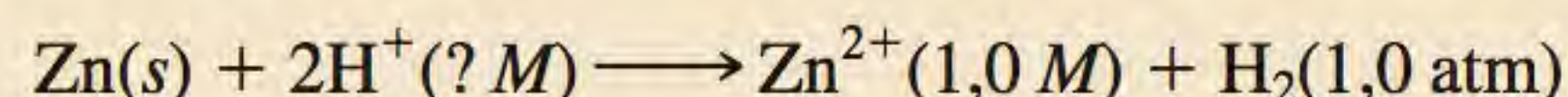
Portanto, para a reação ser espontânea, a razão $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ deve ser inferior a $4 \times 10^{-6}$, de modo que $E$ se tornaria positivo.

Como o Exemplo 18.7 mostra, se existirem gases envolvidos na reação da célula, as suas concentrações devem ser expressas em atm.

## Exemplo 18.7

Considere a célula galvânica representada na Figura 18.4 (a). A sua fem ($E$) foi medida a 25°C, tendo-se obtido o valor de 0,54 V. Considere que $[Zn^{2+}] = 1{,}0\ M$ e que $P_{H_2} = 1{,}0$ atm. Calcule a concentração molar de $H^+$.

***Estratégia*** A equação de Nernst relaciona a fem de uma célula nas condições padrão com o seu valor em condições diferentes das padrão. A reação global da célula é:

$$Zn(s) + 2H^+(?\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1{,}0\ M) + H_2(1{,}0\ \text{atm})$$

Conhecido o valor da fem ($E$) da célula, aplicamos a equação de Nernst e calculamos $[H^+]$. Note que são transferidos 2 mols de elétrons por mol da reação, isto é, $n = 2$.

***Solução*** Como vimos anteriormente (p. 821), a fem padrão ($E°$) da célula é 0,76 V. A partir da Equação (18.8), escrevemos

As concentrações em $Q$ são divididas pelo seu valor padrão de 1 $M$ e a pressão é dividida por 1 atm.

$$\begin{aligned} E &= E° - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln Q \\ &= E° - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} \\ 0{,}54\ \text{V} &= 0{,}76\ \text{V} - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{(1{,}0)(1{,}0)}{[H^+]^2} \\ -0{,}22\ \text{V} &= -\frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ 17{,}1 &= \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ e^{17{,}1} &= \frac{1}{[H^+]^2} \\ [H^+] &= \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4}\ M \end{aligned}$$

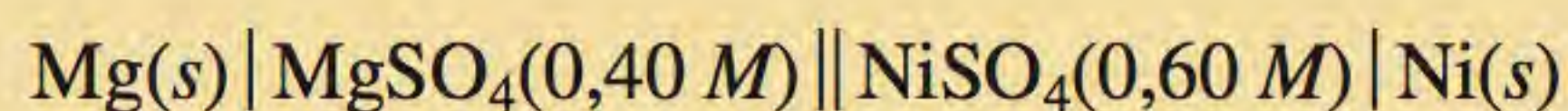
***Verificação*** O fato de no problema ser dada a fem em condições diferentes das padrão significa que nem todas as espécies reagentes têm as concentrações padrão. Uma vez que tanto os íons $Zn^{2+}$ como o $H_2$ gasoso estão no estado padrão, $[H^+]$ será diferente de 1 $M$.

Problema semelhante: 18.34.

***Exercício*** Qual é a fem de uma célula galvânica constituída pelas semicélulas $Cd^{2+}/Cd$ e $Pt/H^+/H_2$ se $[Cd^{2+}] = 0{,}20\ M$, $[H^+] = 0{,}16\ M$ e $P_{H2} = 0{,}80$ atm?

### Revisão de conceitos

Considere o seguinte diagrama de célula:

$$Mg(s)\,|\,MgSO_4(0{,}40\ M)\,||\,NiSO_4(0{,}60\ M)\,|\,Ni(s)$$

Calcule o potencial de célula a 25°C. Como o potencial de célula se altera quando (a) $[Mg^{2+}]$ diminui por um fator de 4 e (b) $[Ni^{2+}]$ diminui por um fator de 3?

Eletrodo de Ag—AgCl
Membrana de vidro delgada
Solução de HCl

**Figura 18.6** Eletrodo de vidro que, associado a um eletrodo de referência, é usado em um medidor de pH.

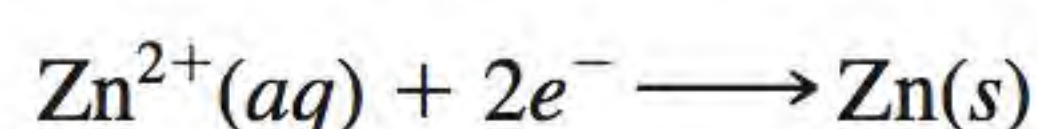
O Exemplo 18.7 mostra que uma célula galvânica cuja reação envolve íons $H^+$ pode ser utilizada para medir $[H^+]$ ou o pH. O medidor de pH descrito na Seção 15.3 baseia-se neste princípio. Contudo, o eletrodo de hidrogênio (ver Figura 18.3) não é normalmente usado no trabalho laboratorial porque é difícil de usar. Em vez dele emprega-se o *eletrodo de vidro,* mostrado na Figura 18.6. Este eletrodo consiste em uma membrana de vidro muito fina que é permeável aos íons $H^+$. Um fio de prata revestido com cloreto de prata é mergulhado em uma solução

diluída de ácido clorídrico. Quando o eletrodo é colocado em uma solução cujo pH é diferente do da solução interior, a diferença de potencial que se desenvolve entre os dois lados da membrana pode ser monitorada utilizando um eletrodo de referência. A fem da célula composta pelo eletrodo de vidro e pelo eletrodo de referência é medida com um voltímetro que é calibrado em unidades de pH.

## Células de concentração

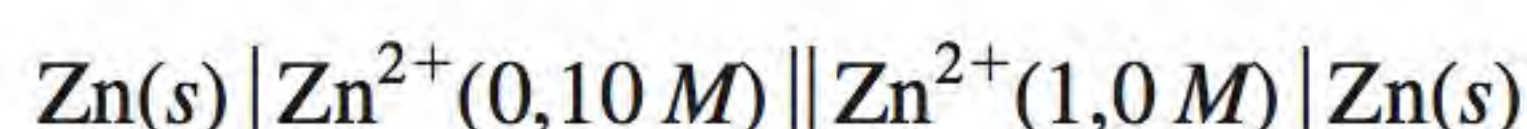
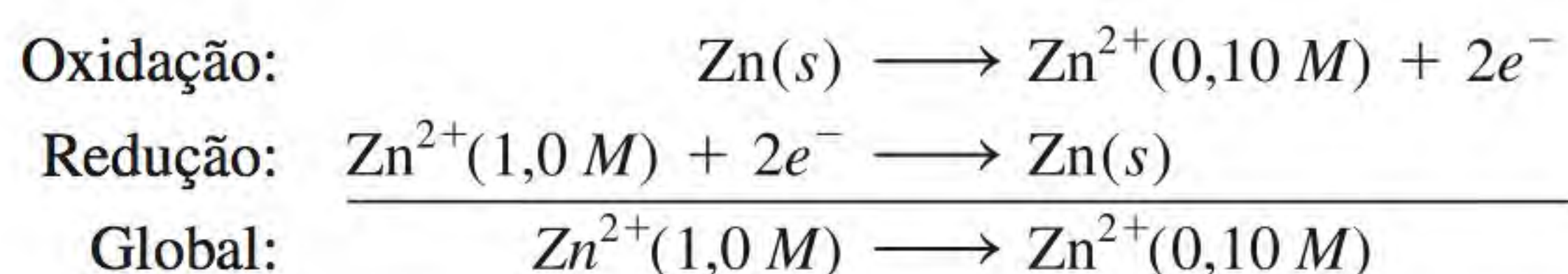
Uma vez que o potencial de eletrodo depende da concentração dos íons, é possível construir uma célula galvânica a partir de duas semicélulas constituídas pelo *mesmo* material mas diferindo na concentração dos íons. Esta célula é chamada de *célula de concentração*.

Considere a situação em que eletrodos de zinco são mergulhados em duas soluções de sulfato de zinco com concentrações 0,10 $M$ e 1,0 $M$. As duas soluções estão em contato por meio de uma ponte salina e os eletrodos são ligados por um fio condutor em uma montagem semelhante à apresentada na Figura 18.1. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a tendência para a redução

$$\mathrm{Zn^{2+}}(aq) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Zn}(s)$$

aumenta com o aumento da concentração em íons $Zn^{2+}$. Portanto, a redução deveria ocorrer no compartimento contendo a solução mais concentrada, e a oxidação, naquele que contém a solução mais diluída. O diagrama da célula é

$$\mathrm{Zn}(s)\,|\,\mathrm{Zn^{2+}}(0{,}10\,M)\,||\,\mathrm{Zn^{2+}}(1{,}0\,M)\,|\,\mathrm{Zn}(s)$$

e as semirreações são

$$\begin{array}{rrcl}
\text{Oxidação:} & \mathrm{Zn}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Zn^{2+}}(0{,}10\,M) + 2e^- \\
\text{Redução:} & \mathrm{Zn^{2+}}(1{,}0\,M) + 2e^- & \longrightarrow & \mathrm{Zn}(s) \\
\hline
\text{Global:} & Zn^{2+}(1{,}0\,M) & \longrightarrow & \mathrm{Zn^{2+}}(0{,}10\,M)
\end{array}$$

A fem da célula é

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \mathrm{V}}{2} \ln \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]_{\mathrm{dil}}}{[\mathrm{Zn^{2+}}]_{\mathrm{conc}}}$$

em que os índices “dil” e “conc” se referem, respectivamente, às concentrações 0,10 $M$ e 1,0 $M$. Para esta célula, o valor de $E°$ é zero (o mesmo eletrodo e o mesmo tipo de íons estão envolvidos), assim

$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{0{,}0257\ \mathrm{V}}{2} \ln \frac{0{,}10}{1{,}0} \\ &= 0{,}0296\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

A fem das células de concentração em geral é pequena e decresce continuamente durante o funcionamento da célula à medida que as concentrações nos dois compartimentos se aproximam uma da outra. Quando as concentrações dos íons nos dois compartimentos são iguais, $E$ torna-se zero, e não ocorrem mais modificações.

Uma célula biológica pode ser considerada uma célula de concentração para efeitos do cálculo do seu *potencial de membrana*. O potencial de membrana é o potencial elétrico que se estabelece através das membranas das diferentes células biológicas, incluindo as musculares e as nervosas. Ele é responsável pela propagação dos impulsos nervosos e pelo batimento cardíaco. Um potencial de membrana é estabelecido sempre que, no interior e no exterior da célula, as concentrações dos mesmos íons são diferentes. Por exemplo, as concentrações do íon $K^+$ no interior e no exterior de uma célula nervosa são respectivamente 400 m$M$ e 15 m$M$.

1 m$M$ = $1 \times 10^{-3}$ $M$.

Tratando esta situação como uma célula de concentração e aplicando a equação de Nernst a uma única espécie de íon, podemos escrever

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{1} \ln \frac{[\text{K}^+]_{\text{ex}}}{[\text{K}^+]_{\text{in}}} \\ &= -(0{,}0257\ \text{V}) \ln \frac{15}{400} \\ &= 0{,}084\ \text{V ou } 84\ \text{mV} \end{aligned}$$

em que os índices "ex" e "in" se referem, respectivamente, ao exterior e ao interior da célula. Note que $E^\circ = 0$ porque estão envolvidos os mesmos íons. Portanto, devido às diferentes concentrações do íon $K^+$, estabelece-se através da membrana um potencial elétrico de 84 mV.

## 18.6 Baterias

*Uma* ***bateria*** *é uma célula galvânica, ou uma série de células galvânicas combinadas, que pode ser usada como fonte de corrente elétrica contínua a potencial constante*. Embora o funcionamento de uma bateria seja semelhante, no seu princípio, ao das células galvânicas descritas na Seção 18.2, uma bateria tem a vantagem de ser completamente autônoma e não necessitar de componentes auxiliares, como pontes salinas. Descrevemos em seguida vários tipos de baterias de uso corrente.

### Pilha seca

A pilha seca mais comum, isto é, uma célula sem componente fluido, é a *pilha de Leclanché*, usada em lanternas e rádios portáteis. O ânodo da célula consiste em um recipiente de zinco que está em contato com o dióxido de manganês ($MnO_2$) e um eletrólito. O eletrólito é constituído por uma solução aquosa de cloreto de amônio e cloreto de zinco, à qual é adicionada amido para lhe dar uma consistência pastosa que a impeça de verter (Figura 18.7). O cátodo é uma haste de carbono imersa no eletrólito no centro da bateria. As reações da célula são

$$\begin{aligned} &\text{Ânodo:} && \text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \\ &\text{Cátodo:} && 2\text{NH}_4^+(aq) + 2\text{MnO}_2(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(s) + 2\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \\ &\text{Global:} && \text{Zn}(s) + 2\text{NH}_4^+(aq) + 2\text{MnO}_2(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{Mn}_2\text{O}_3(s) \end{aligned}$$

Espaçador de papel
Pasta úmida de $ZnCl_2$ e $NH_4Cl$
Camada de $MnO_2$
Cátodo de grafite
Ânodo de zinco

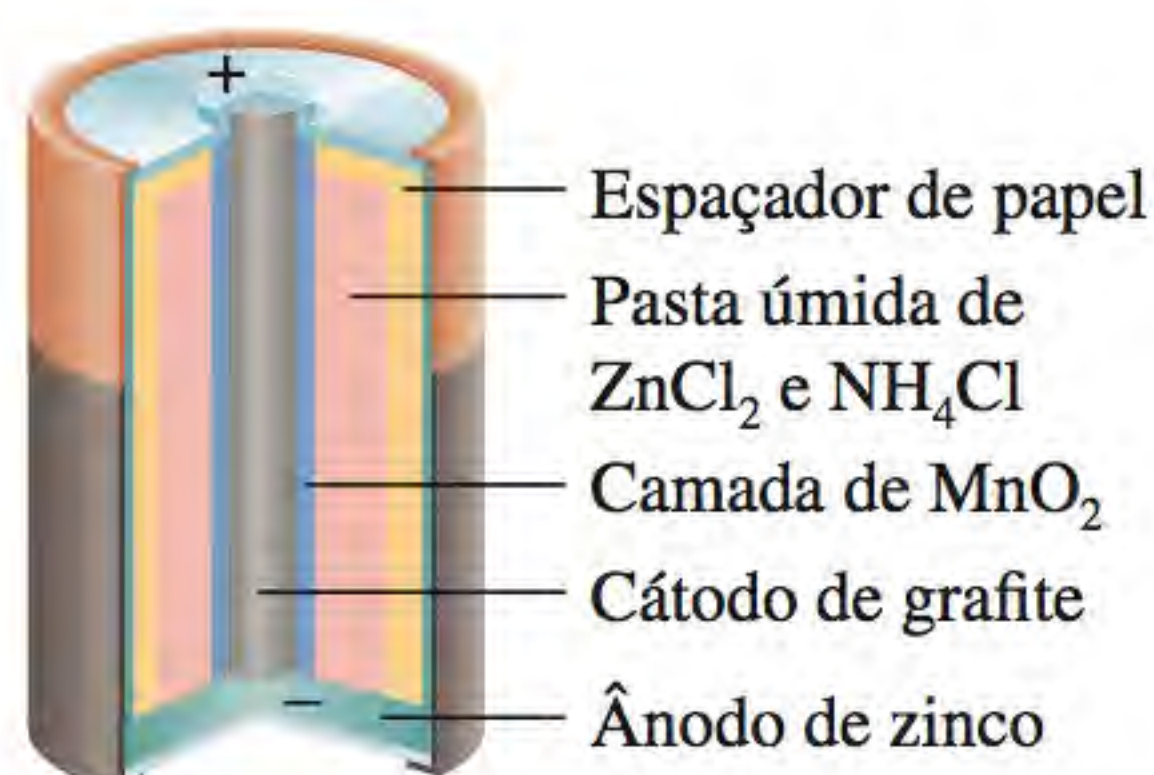
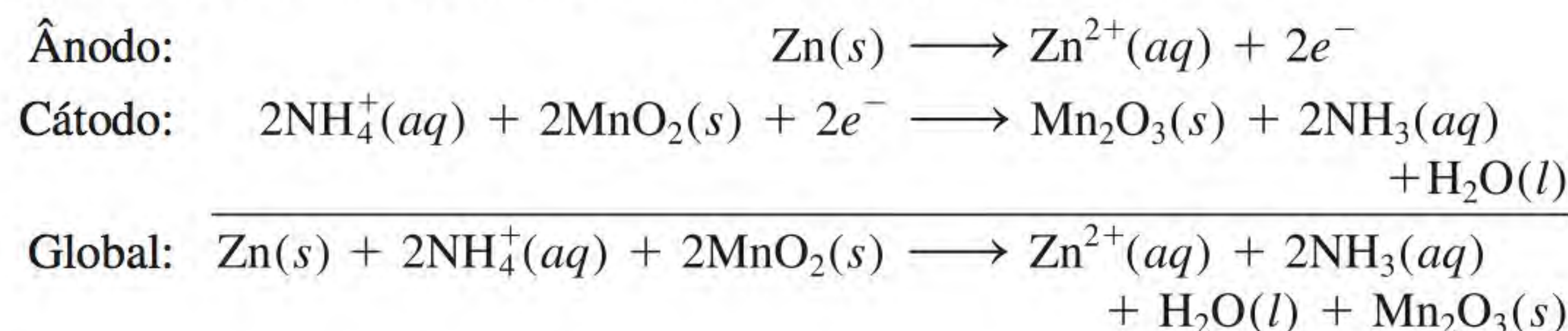



**Figura 18.7** Interior de uma pilha seca, como as usadas em lanternas e rádios portáteis. Na realidade, a pilha não é completamente seca, pois contém uma pasta eletrolítica úmida.

Na realidade, esta equação é uma simplificação de um processo complexo. O potencial produzido por uma pilha seca é de cerca de 1,5 V.

### Bateria de mercúrio

A bateria de mercúrio é muito usada em medicina e na indústria eletrônica e é mais cara do que a pilha seca comum. Esta bateria é constituída por um ânodo de zinco (amalgamado com mercúrio) em contato com um eletrólito fortemente alcalino contendo óxido de zinco e óxido de mercúrio(II) contido em um cilindro de aço inoxidável (Figura 18.8). As reações da célula são:

$$\begin{aligned} &\text{Ânodo:} && \text{Zn(Hg)} + 2\text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{ZnO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \\ &\text{Cátodo:} && \text{HgO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-(aq) \\ &\text{Global:} && \text{Zn(Hg)} + \text{HgO}(s) \longrightarrow \text{ZnO}(s) + \text{Hg}(l) \end{aligned}$$

Cátodo (aço)
Ânodo (recipiente de Zn)
Isolamento
Solução eletrolítica contendo KOH e pasta de $Zn(OH)_2$ e HgO

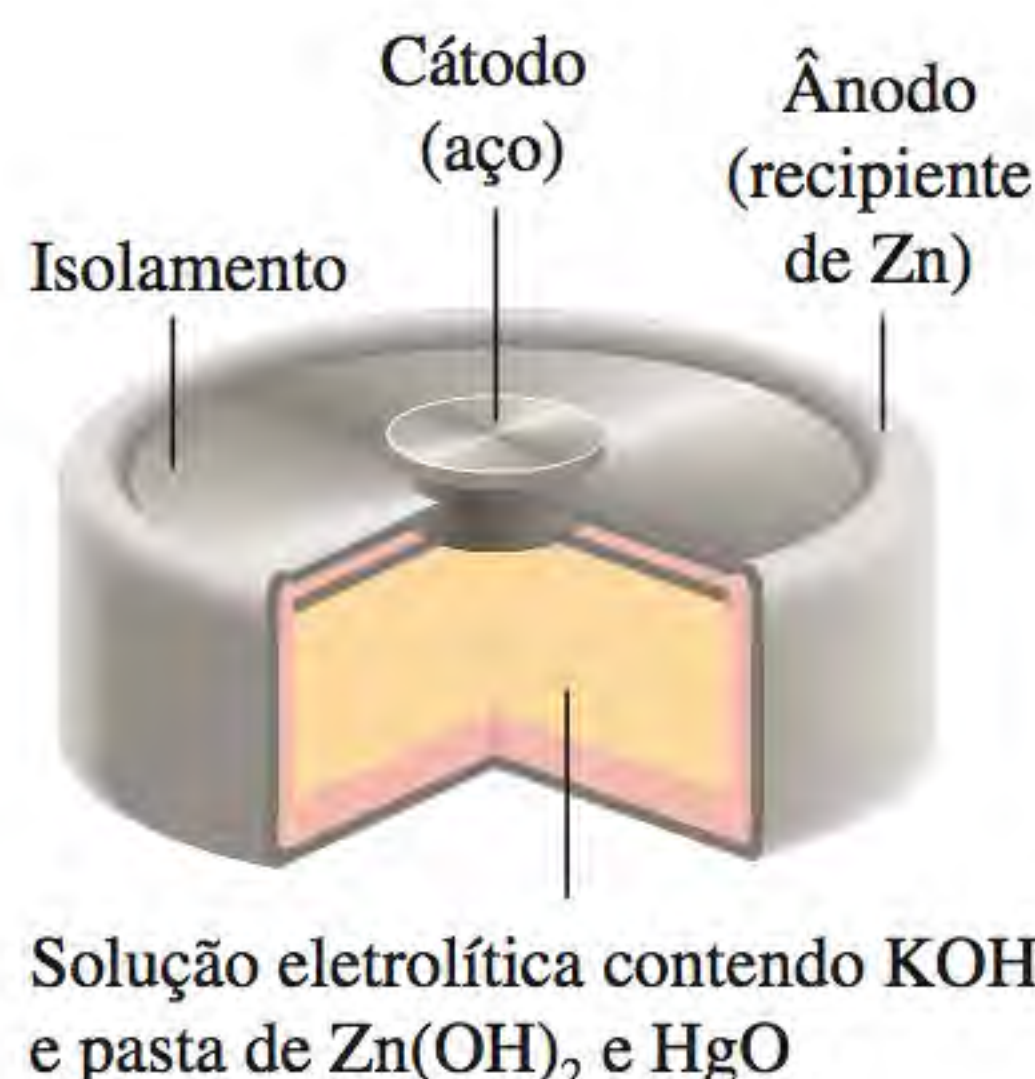
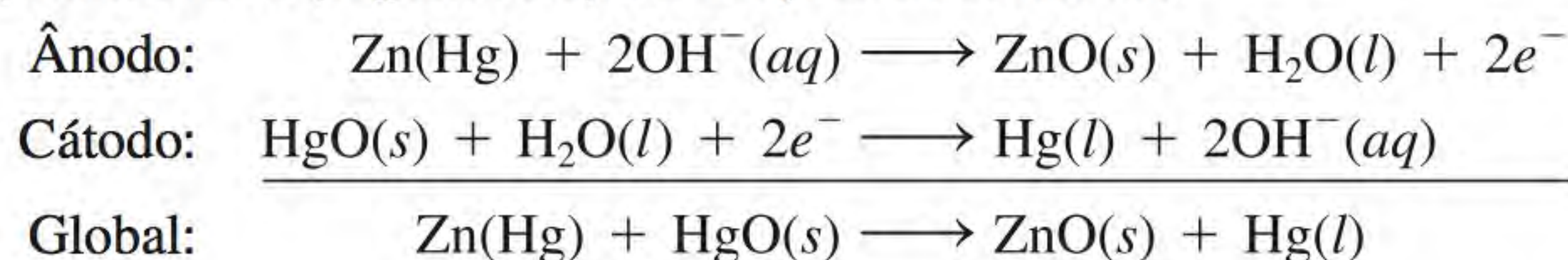
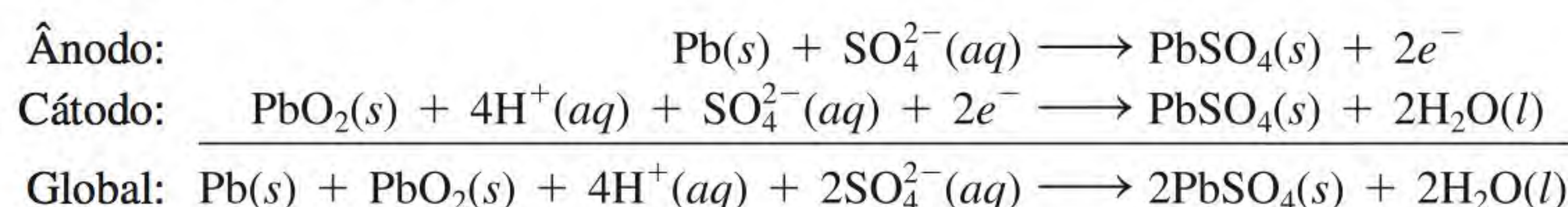



**Figura 18.8** Interior de uma bateria de mercúrio.

Dado que não existe variação da composição do eletrólito durante o funcionamento – a reação global da célula envolve apenas substâncias sólidas – a bateria de mercú-

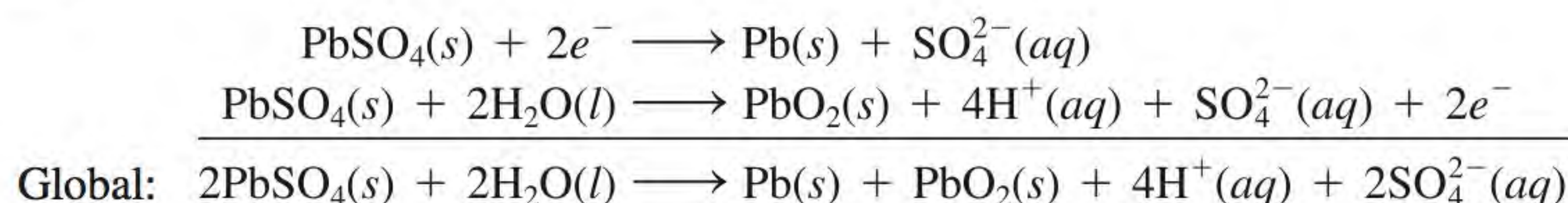
rio fornece um potencial mais constante (1,35 V) do que a pilha de Leclanché, além de ter uma capacidade consideravelmente mais elevada e uma vida mais longa. Estas características tornam a bateria de mercúrio ideal para o uso em marca-passos, aparelhos auditivos, relógios elétricos e medidores de intensidade luminosa.

## Baterias de chumbo

Uma bateria de armazenamento de chumbo comumente usada nos automóveis é constituída por seis células idênticas ligadas em série umas às outras. Cada célula tem um ânodo de chumbo e um cátodo de dióxido de chumbo ($PbO_2$) prensado em uma placa metálica (Figura 18.9). Tanto o cátodo como o ânodo estão imersos em uma solução aquosa de ácido sulfúrico que atua como eletrólito. As reações da célula são:

$$\begin{array}{ll}
\text{Ânodo:} & Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \\
\text{Cátodo:} & PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \\
\hline
\text{Global:} & Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)
\end{array}$$

Em condições normais de funcionamento, cada célula produz 2 V; assim, para fornecer energia ao circuito de ignição do automóvel e demais sistemas elétricos, são necessárias seis células, as quais produzem um total de 12 V. A bateria de chumbo pode fornecer grandes quantidades de corrente em intervalos de tempo curtos, como é necessário para o arranque de um motor.

Diferentemente da pilha de Leclanché e da bateria de mercúrio, a bateria de chumbo é recarregável. Recarregar a bateria significa inverter a reação eletroquímica normal por meio da aplicação de um potencial externo ao cátodo e ao ânodo. (Este tipo de processo é chamado *eletrólise*, ver p. 843.) As reações que repõem os materiais originais são

$$\begin{array}{ll}
 & PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \\
 & PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \\
\hline
\text{Global:} & 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)
\end{array}$$

Esta reação global é exatamente inversa à reação normal da célula.

Dois aspectos do funcionamento da bateria de chumbo merecem destaque. Em primeiro lugar, dado que a reação eletroquímica consome ácido sulfúrico, o grau de descarga da bateria pode ser determinado medindo a densidade do eletrólito

Tampa removível
Ânodo
Cátodo
Eletrólito $H_2SO_4$
Placas negativas (grades de chumbo preenchidas com chumbo poroso)
Placas positivas (grades de chumbo preenchidas com $PbO_2$)

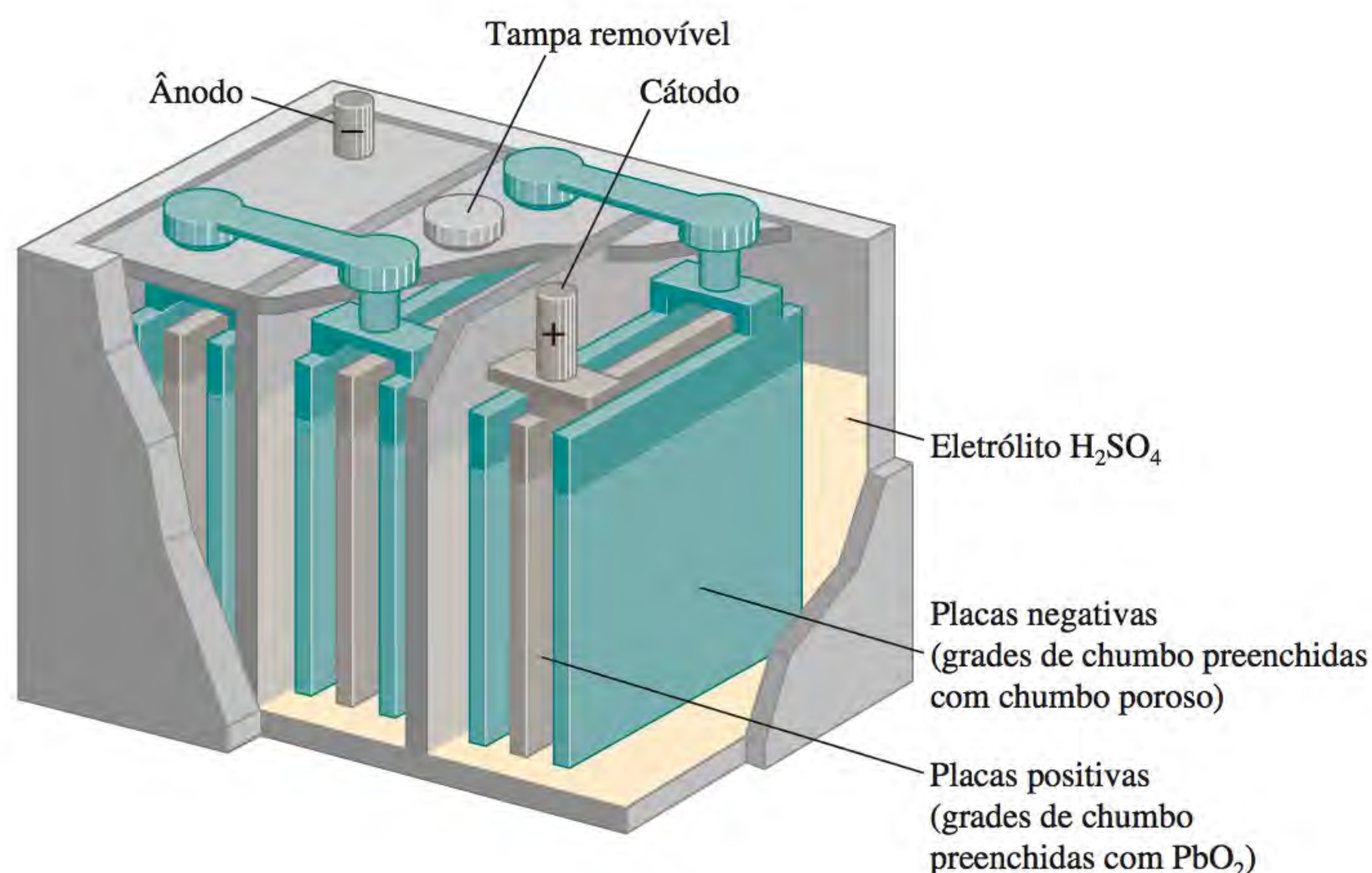



**Figura 18.9** Interior de uma bateria de chumbo. Em condições normais de funcionamento, a concentração da solução de ácido sulfúrico é de cerca de 38% em massa.

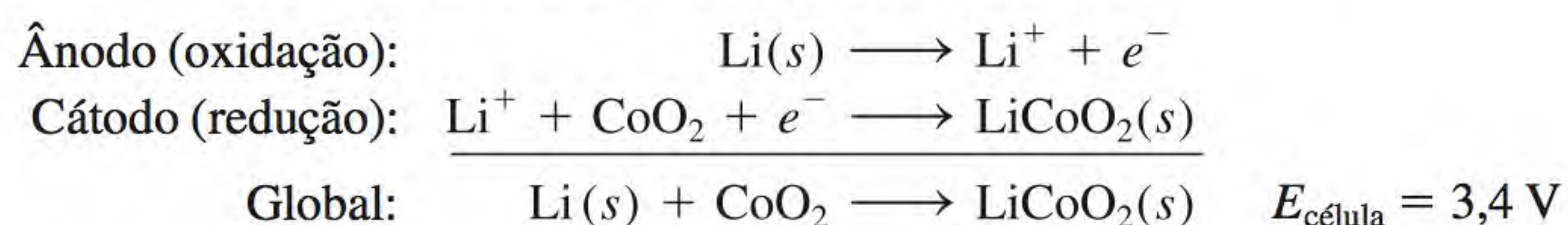
com um hidrômetro, procedimento frequentemente realizado nos postos de gasolina. A densidade do fluido em uma bateria "saudável" e completamente carregada deverá ser igual ou superior a 1,2 g/mL. Em segundo lugar, as pessoas que vivem em climas frios por vezes têm dificuldade em ligar seus carros porque a bateria "morreu". Cálculos termodinâmicos mostram que a fem de muitas células galvânicas diminui quando a temperatura diminui. No entanto, para uma bateria de chumbo, o coeficiente térmico é cerca de $1{,}5 \times 10^{-4}$ V/°C; ou seja, há uma diminuição de potencial de $1{,}5 \times 10^{-4}$ V a cada grau de abaixamento da temperatura. Portanto, mesmo considerando uma variação de 40°C da temperatura, a diminuição do potencial traduz-se apenas em $6 \times 10^{-3}$ V, que corresponde a aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3}\ \text{V}}{12\ \text{V}} \times 100\% = 0{,}05\%$$

do potencial de funcionamento, uma variação insignificante. A causa real para a aparente avaria da bateria é um aumento da viscosidade do eletrólito com a diminuição da temperatura. Para que a bateria funcione de forma adequada, é necessário que o eletrólito seja um bom condutor. No entanto, os íons movem-se mais lentamente em um meio viscoso, em que a resistência do fluido é maior, conduzindo a um decréscimo da potência de saída da bateria. Se uma bateria aparentemente "morta" for aquecida até a temperatura ambiente, recuperará a sua capacidade de fornecer a potência normal.

## Baterias de íons lítio

A Figura 18.10 mostra um diagrama esquemático de uma bateria de íons lítio. O ânodo é constituído por um material carbonáceo condutor, geralmente grafite, que tem pequenos espaços na sua estrutura que podem conter átomos de Li e íons $Li^+$. O cátodo é constituído por um óxido de um metal de transição, como $CoO_2$, que também pode conter íons $Li^+$. Devido à elevada reatividade do metal, deve ser usado um eletrólito não aquoso (solvente orgânico mais sal dissolvido). Durante a descarga da bateria, as reações da semicélula são

$$\begin{aligned}
&\text{Ânodo (oxidação):} && Li(s) \longrightarrow Li^+ + e^- \\
&\text{Cátodo (redução):} && Li^+ + CoO_2 + e^- \longrightarrow LiCoO_2(s) \\
&\text{Global:} && Li(s) + CoO_2 \longrightarrow LiCoO_2(s) \qquad E_{\text{célula}} = 3{,}4\ \text{V}
\end{aligned}$$

Os progressos recentes na fabricação de automóveis elétricos e híbridos e o aumento da procura destes veículos criou uma grande demanda pelas baterias de íons lítio. As baterias usadas na maioria dos veículos elétricos habilitados para as

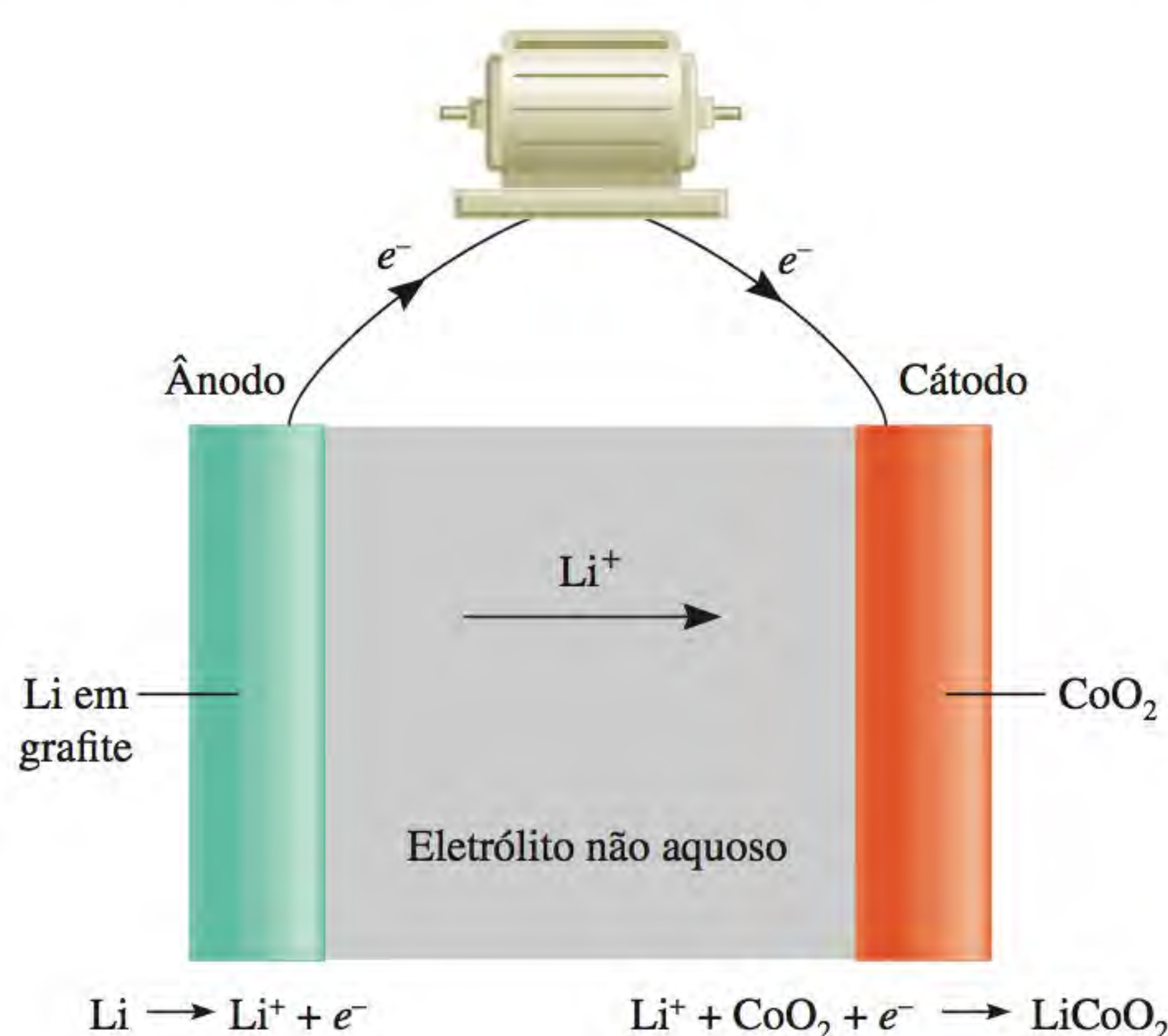



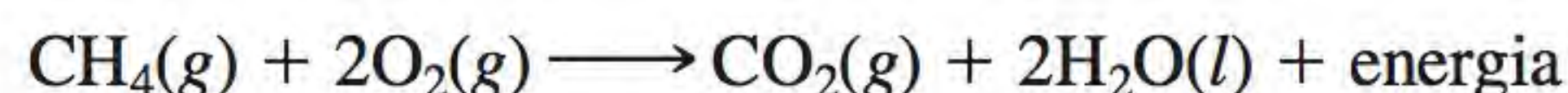
**Figura 18.10** Uma bateria de íons lítio. Os átomos de lítio são embebidos na grafite, que funciona como ânodo, e o cátodo é o $CoO_2$. Durante o funcionamento da bateria, os íons $Li^+$ migram pelo eletrólito polimérico sólido, do ânodo para o cátodo, enquanto os elétrons fluem no circuito exterior, do ânodo para o cátodo, a fim de completar o circuito.

autoestradas e em algumas máquinas-ferramenta são de fosfato de ferro-lítio. O desenho destas baterias é funcionalmente idêntico ao mostrado na Figura 18.10, com a exceção de que o cátodo é $FePO_4$, e forma-se $LiFePO_4$ no cátodo quando a bateria se descarrega. Estas baterias compartilham muitas das vantagens de outras baterias de íons lítio (peso reduzido, maior tendência para que o metal se oxide no ânodo), mas também têm a vantagem adicional de uma estabilidade química e térmica extremamente elevada. Por isso, estas baterias podem ser recarregadas muitas vezes e resistem a temperaturas muito elevadas sem sofrer uma decomposição significativa, e evitam os problemas dos incêndios causados pelos conjuntos de baterias de lítio convencionais utilizados nos primeiros protótipos de veículos elétricos. Outras vantagens destas baterias são a reduzida preocupação ambiental que seu uso acarreta e a maior capacidade de reter carga em comparação com outras baterias. Estas baterias têm uma densidade de energia um pouco menor que as baterias tradicionais de íons de lítio, mas esta desvantagem é considerada aceitável em aplicações que requerem baterias mais robustas. As primeiras baterias deste tipo sofriam de baixa condutividade, mas este problema foi resolvido com a dopagem das baterias com compostos que melhoram a condutividade.

A crescente demanda por lítio, causada pelo rápido crescimento do mercado de baterias, levanta questões sobre a oferta mundial deste importante metal alcalino. Prevê-se que ao longo dos próximos anos a procura de lítio ultrapasse rapidamente a oferta, feita em grande parte por Chile, Argentina e China. A descoberta, em 2010, de um grande depósito de lítio no Afeganistão pode ajudar a atender a demanda crescente.

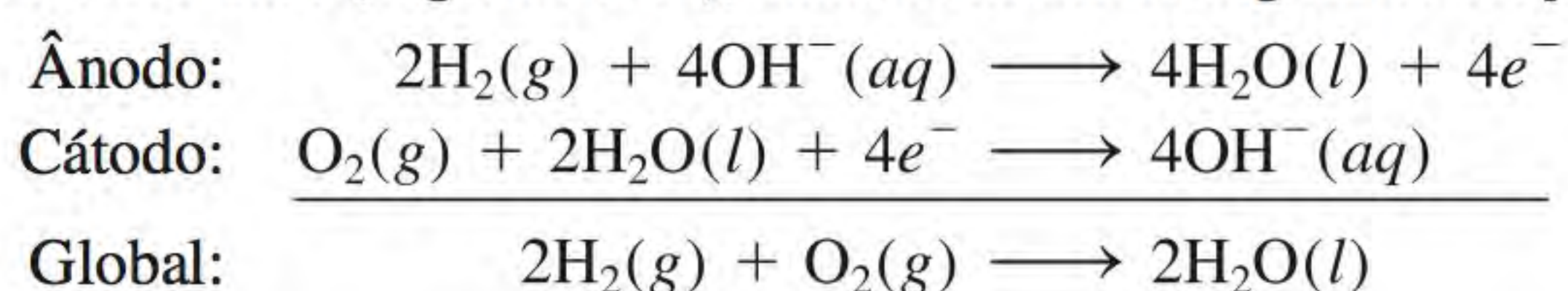
## Células a combustível

Os combustíveis fósseis são uma importante fonte de energia, mas a sua conversão em energia elétrica é um processo muito ineficiente. Considere a combustão do metano:

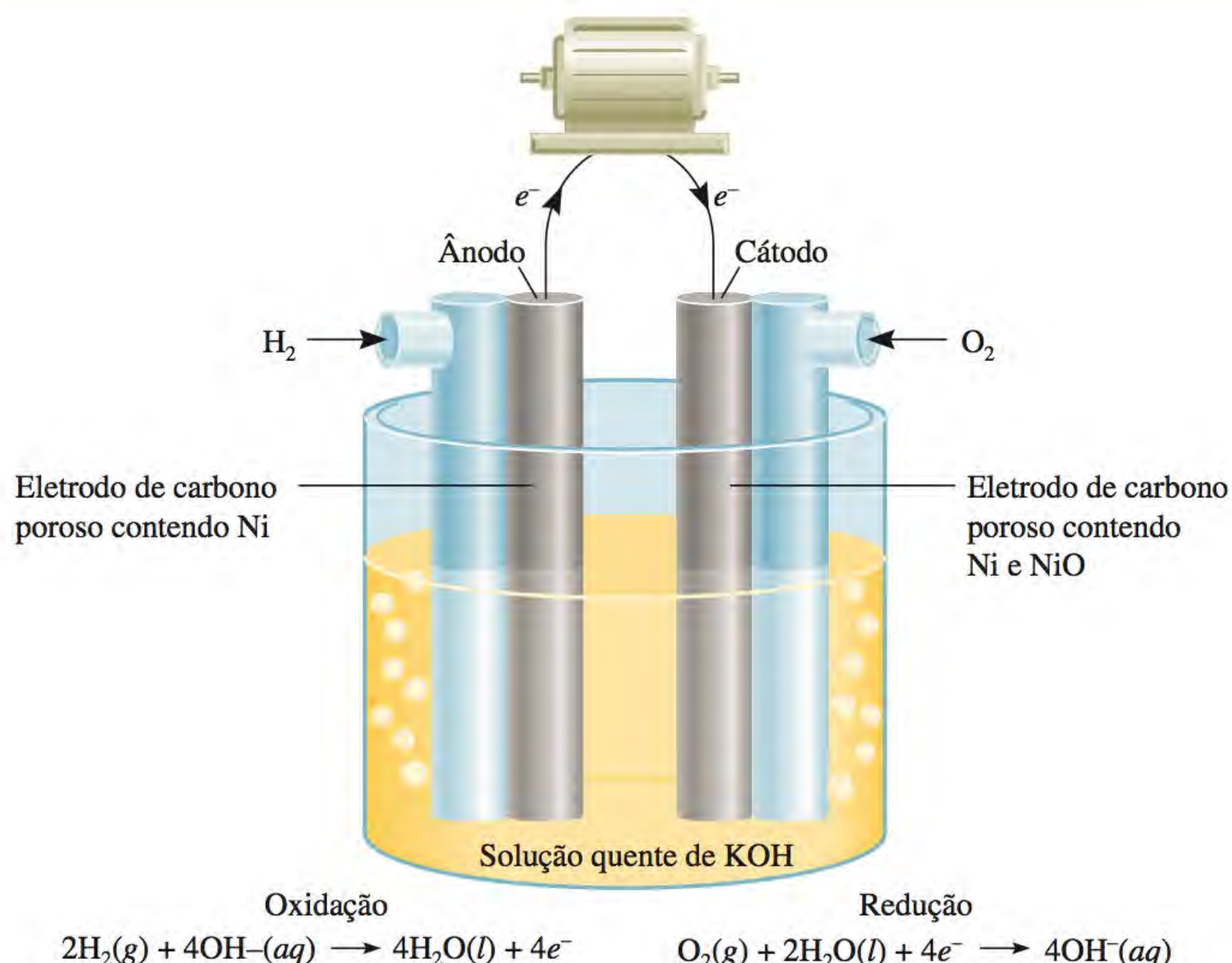
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + \text{energia}$$

Para produzir eletricidade, o calor liberado na reação é primeiro usado para transformar a água em vapor, vapor este que aciona uma turbina que, por sua vez, aciona um gerador. Uma fração apreciável da energia liberada sob a forma de calor perde-se para o exterior em cada etapa; mesmo a usina mais eficiente converte em eletricidade apenas 40% da energia química original. Dado que as reações de combustão são reações redox, é desejável realizá-las diretamente por meios eletroquímicos, o que permite aumentar o rendimento da produção de energia. Este objetivo pode ser alcançado com um dispositivo chamado de ***célula a combustível***, *uma célula galvânica que necessita de um fornecimento contínuo de reagentes para funcionar*.

Na sua forma mais simples, uma célula a combustível hidrogênio-oxigênio consiste em uma solução eletrolítica, como hidróxido de potássio, e dois eletrodos inertes. Os gases hidrogênio e oxigênio são borbulhados nos compartimentos anódico e catódico (Figura 18.11), onde ocorrem as seguintes reações:

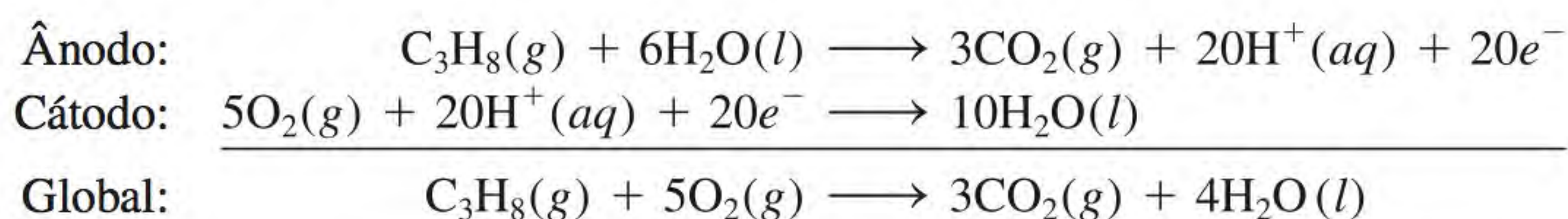
$$\begin{array}{ll} \text{Ânodo:} & 2H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^- \\ \text{Cátodo:} & O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq) \\ \hline \text{Global:} & 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \end{array}$$

Um automóvel movido por uma célula a combustível a hidrogênio fabricado pela General Motors.

A fem padrão da célula pode ser calculada como segue, a partir dos dados da Tabela 18.1:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= 0{,}40\ \text{V} - (-0{,}83\ \text{V}) \\ &= 1{,}23\ \text{V} \end{aligned}$$

**Figura 18.11** Célula a combustível de hidrogênio-oxigênio. O Ni e o NiO presentes no interior dos eletrodos de carbono poroso são eletrocatalisadores.

Dessa forma, a reação da célula é espontânea nas condições padrão. Note que a reação não é mais do que a reação de combustão do hidrogênio, mas a oxidação e a redução ocorrem separadamente no ânodo e no cátodo. Tal como acontece com a platina no eletrodo de hidrogênio padrão, os eletrodos também têm neste caso uma função dupla. Eles servem de condutores elétricos e proporcionam as superfícies necessárias para a decomposição inicial das moléculas em espécies atômicas, o que antecede a transferência eletrônica. Eles são *eletrocatalisadores*. Metais como a platina, o níquel e o ródio são bons eletrocatalisadores.

Além do sistema $H_2$-$O_2$, também foram desenvolvidas outras células de combustível. Uma delas é a célula a combustível propano-oxigênio. As reações da semicélula são:

$$\begin{array}{ll} \text{Ânodo:} & C_3H_8(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow 3CO_2(g) + 20H^+(aq) + 20e^- \\ \text{Cátodo:} & 5O_2(g) + 20H^+(aq) + 20e^- \longrightarrow 10H_2O(l) \\ \hline \text{Global:} & C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \end{array}$$

A reação global é idêntica à da queima do propano em oxigênio.

Diferentemente das baterias, as células a combustível não armazenam energia química. Os reagentes devem ser constantemente fornecidos, e os produtos, constantemente removidos. Neste aspecto, uma célula a combustível assemelha-se mais a um motor do que a uma bateria. No entanto, uma célula a combustível não funciona como uma máquina térmica e, consequentemente, não está sujeita ao mesmo tipo de limitações termodinâmicas na conversão de energia (ver texto *Química em Ação* na página 793).

Uma célula a combustível bem concebida pode atingir uma eficiência de 70%, cerca do dobro da eficiência de um motor de combustão interna. Além disso, os geradores baseados neste princípio estão livres de ruído, vibrações, perdas de calor, poluição térmica e outros problemas normalmente associados às usinas de produção de energia convencionais. No entanto, o uso das células a combustível ainda não está generalizado. Um dos maiores problemas está associado à falta de catalisadores de baixo custo, capazes de funcionar de modo eficiente durante longos períodos de tempo e sem contaminação. A aplicação até hoje mais bem-sucedida das células a combustível foi no contexto dos veículos espaciais (Figura 18.12).

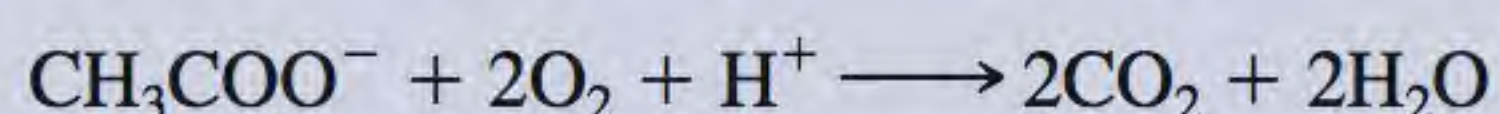
**Figura 18.12** Célula de combustível de hidrogênio-oxigênio usada em viagens espaciais. A água pura produzida pela célula é bebida pelos astronautas.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Combustível bacteriano

Eletricidade utilizável gerada por bactérias? Sim, é possível. Os cientistas da Universidade de Massachusetts em Amherst descobriram um organismo conhecido como a espécie *Geobacter* que faz exatamente isso. As onipresentes bactérias *Geobacter* em geral crescem no fundo de rios ou lagos e obtêm a sua energia pela oxidação da matéria orgânica em decomposição para produzir dióxido de carbono. As bactérias possuem tentáculos com 10 vezes o seu próprio comprimento para alcançar os receptores de elétrons [principalmente óxido de ferro(III)] no processo anaeróbio redox global.

Os cientistas construíram uma célula a combustível bacteriana utilizando eletrodos de grafite. As bactérias *Geobacter* crescem naturalmente sobre a superfície do eletrodo e formam um "biofilme" estável. A reação global é a seguinte

$$CH_3COO^- + 2O_2 + H^+ \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

onde o íon acetato representa a matéria orgânica. Os elétrons são transferidos diretamente a partir das *Geobacter* para o ânodo de grafite e depois fluem externamente para o cátodo de grafite. Aqui, o receptor de elétrons é o oxigênio.

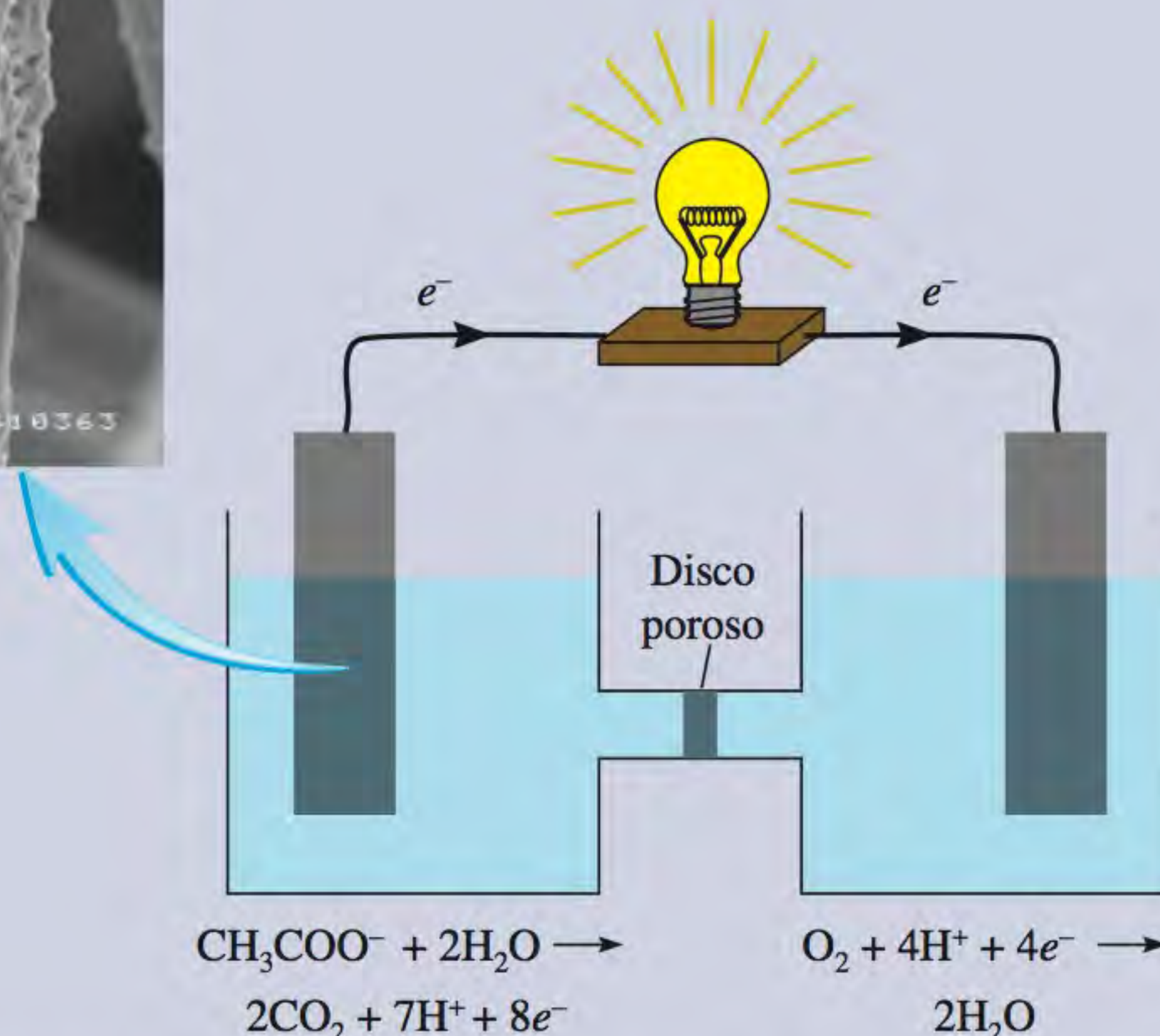
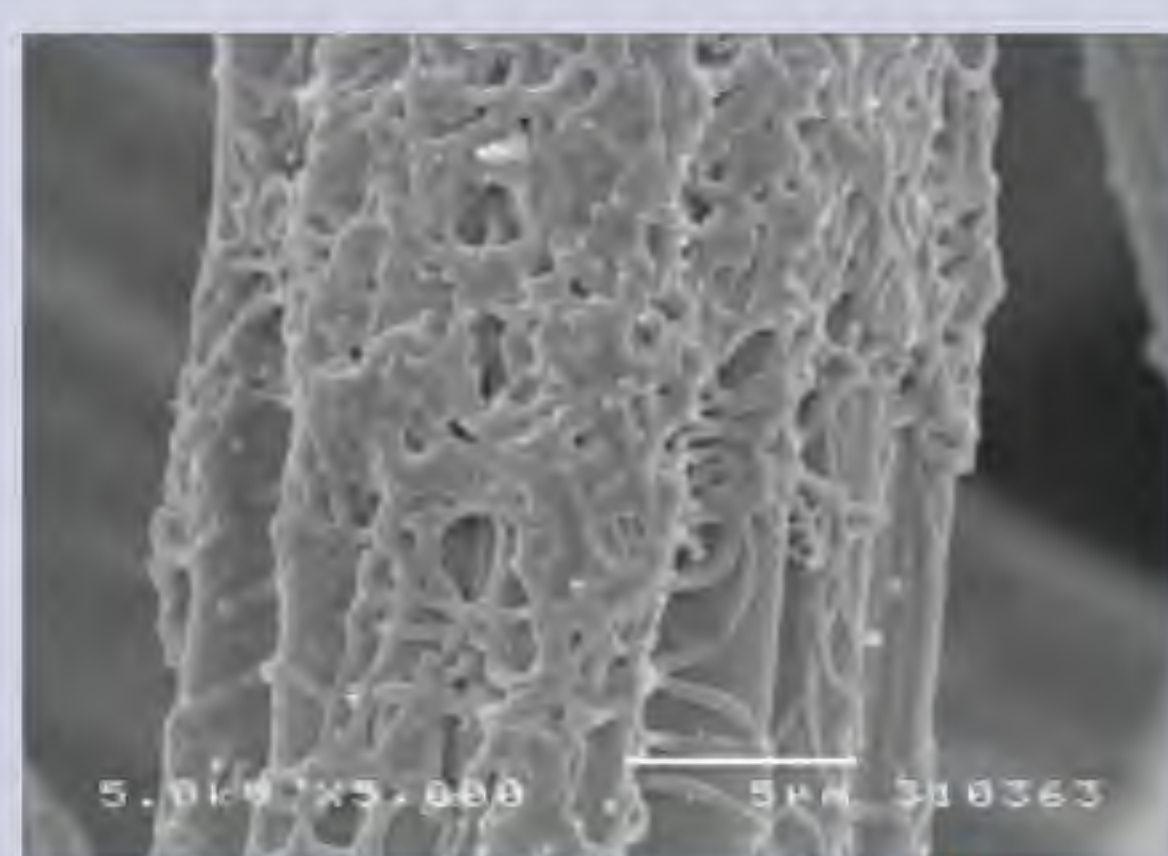
Até agora, a corrente gerada por esta célula a combustível é baixa. Com o desenvolvimento adequado, no entanto, ela pode vir um dia a ser usada em sensores remotos e na geração de eletricidade para iluminar, cozinhar e alimentar aparelhos elétricos e computadores domésticos. Esta também é uma forma desejável de limpar o meio ambiente. Embora o produto final do processo redox seja o dióxido de carbono, um gás-estufa, o mesmo produto seria formado a partir da decomposição normal de resíduos orgânicos.

A ação oxidante das *Geobacter* tem outro efeito benéfico. Os testes mostram que sais de urânio podem substituir óxido de ferro(III) como receptor de elétrons. Assim, adicionando íons acetato e as bactérias às águas subterrâneas contaminadas com urânio, é possível reduzir os sais solúveis de urânio(VI) para os sais insolúveis de urânio(IV), que podem ser rapidamente removidos antes de a água ser distribuída domesticamente e na agricultura.

$e^-$ $e^-$

Disco poroso

$CH_3COO^- + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^-$

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

Uma célula a combustível bacteriana. A imagem mostra uma micrografia eletrônica de varredura de bactérias que crescem em um ânodo de grafite. O disco poroso permite que os íons passem entre os compartimentos.

## 18.7 Corrosão

***Corrosão*** é a palavra geralmente usada para designar a *deterioração de metais por meio de um processo eletroquímico.* Encontramos à nossa volta muitos exemplos de corrosão. A ferrugem do ferro, o escurecimento da prata e a pátina, película verde formada sobre o cobre e o bronze, são alguns deles (Figura 18.13). A corrosão provoca enormes danos em edifícios, pontes, navios e automóveis. Uma estimativa dos custos da corrosão metálica para a economia dos Estados Unidos chegou a valores superiores a 200 bilhões de dólares por ano! Nesta seção abordamos alguns dos processos fundamentais que ocorrem na corrosão e métodos utilizados para proteger os metais contra ela.

O exemplo mais familiar de corrosão é sem dúvida o da formação de ferrugem sobre o ferro. Para que o ferro enferruje, é necessária a presença de oxigênio gasoso e água. Embora as reações envolvidas sejam bastante complexas e ainda não totalmente compreendidas, acredita-se que as etapas fundamentais

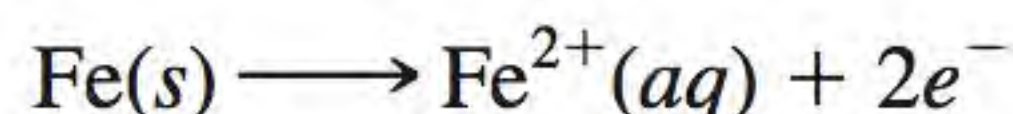
(a)

(b)

(c)

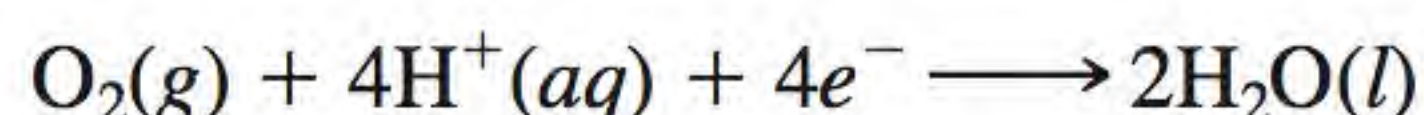
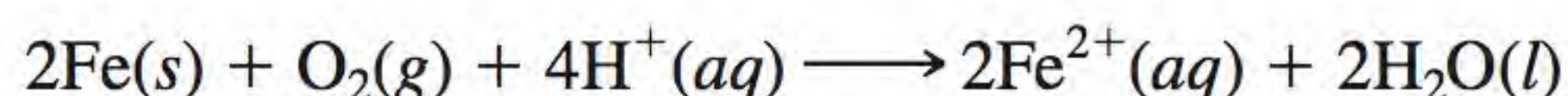
**Figura 18.13** Exemplos de corrosão: (a) um navio enferrujado, (b) tigela de prata com uma metade oxidada e (c) Estátua da Liberdade coberta com pátina antes de sua restauração em 1986.

sejam as seguintes. Uma região da superfície do metal funciona como ânodo, ocorrendo ali a oxidação:

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$$

Os elétrons liberados pelo ferro reduzem o oxigênio atmosférico a água no cátodo, que é outra região da mesma superfície metálica:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$$

A reação redox global é

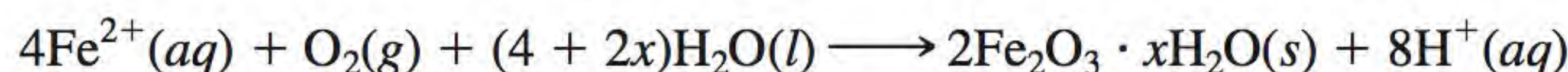
$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

Com os dados da Tabela 18.1, calculamos a fem padrão deste processo:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= 1{,}23\ \text{V} - (-0{,}44\ \text{V}) \\ &= 1{,}67\ \text{V} \end{aligned}$$

O valor positivo da fem padrão significa que o processo ocorre espontaneamente.

Note que esta reação ocorre em meio ácido; os íons $H^+$ são em parte fornecidos pela reação do dióxido de carbono atmosférico com a água para formar $H_2CO_3$.

Os íons $Fe^{2+}$ formados no ânodo são ainda oxidados pelo oxigênio:

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + (4 + 2x)H_2O(l) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8H^+(aq)$$

Esta forma hidratada do óxido de ferro(III) é conhecida por ferrugem. A quantidade de água associada ao óxido de ferro é variável e por isso se usa a representação $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

A Figura 18.14 mostra o mecanismo de formação da ferrugem. O circuito elétrico é fechado pela migração de elétrons e íons; é por essa razão que a corrosão é tão rápida em água salgada. Nos climas frios, os sais (NaCl, $CaCl_2$) utilizados nas estradas para fundir o gelo e a neve são a maior causa de formação de ferrugem nos automóveis.

A corrosão metálica não se limita ao ferro. O alumínio, por exemplo, é um metal usado para fazer muitas coisas úteis, incluindo aviões e latas para bebidas. O alumínio tem uma tendência muito maior para se oxidar do que o ferro; na Tabela 18.1 vemos que o alumínio tem um potencial padrão de redução mais negativo do que o ferro. Com base apenas neste fato, seria de se esperar que os aviões se corroessem lentamente durante as tempestades e que as latas de bebidas se transformassem em montes de alumínio corroído. Tal não acontece porque a camada de óxido de alumínio insolúvel ($Al_2O_3$) que se forma à superfície quando o metal está exposto ao ar serve para proteger o alumínio subjacente da

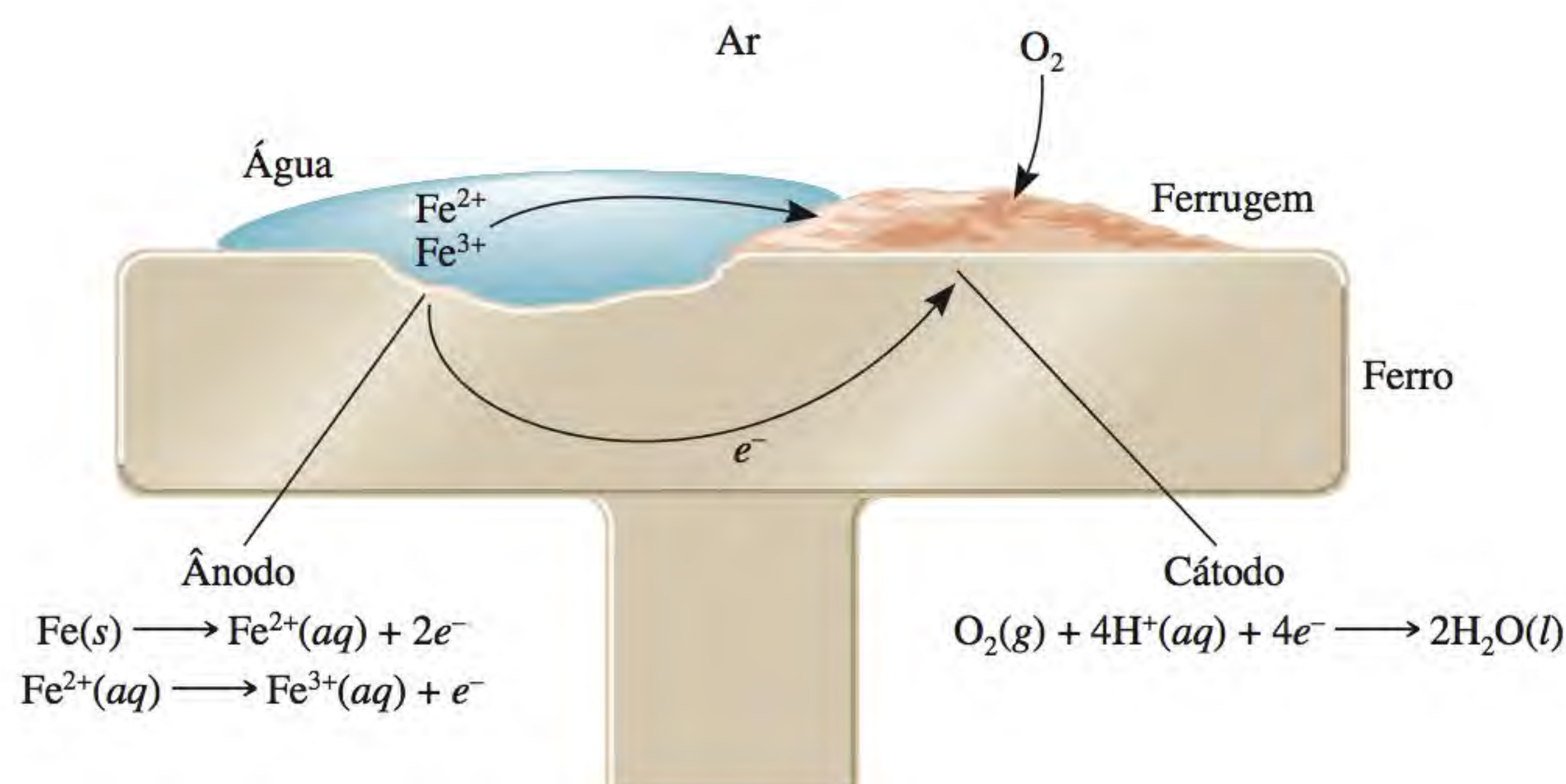
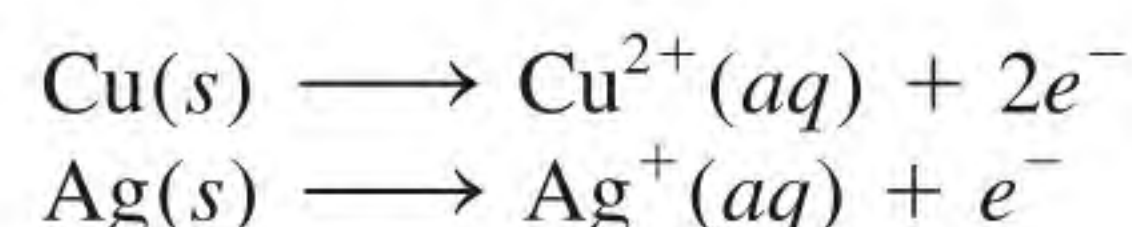



**Figura 18.14** O processo eletroquímico envolvido na formação da ferrugem. Os íons $H^+$ são fornecidos pelo $H_2CO_3$, que se forma quando o $CO_2$ se dissolve em água.

corrosão. A ferrugem que se forma à superfície do ferro é, no entanto, demasiado porosa para proteger o metal subjacente.

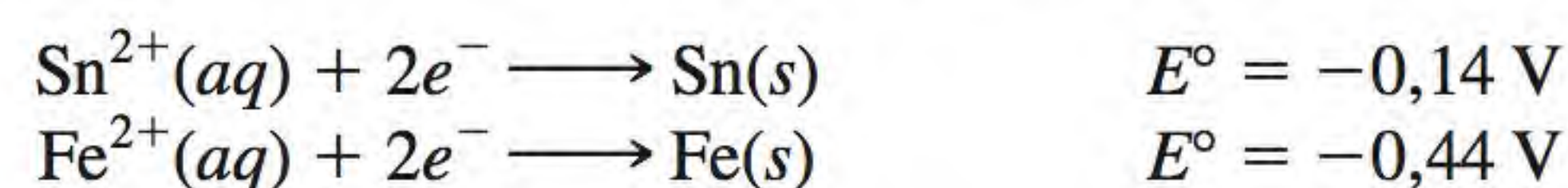
Os metais usados na cunhagem de moedas, como o cobre e a prata, também se corroem, mas muito mais lentamente.

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$Ag(s) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + e^-$$

Quando normalmente exposto à atmosfera, o cobre forma uma camada de carbonato de cobre ($CuCO_3$), uma substância verde, chamada pátina, que protege o metal subjacente da corrosão. As peças das baixelas de prata, que estão em contato com os alimentos, desenvolvem uma camada de sulfeto de prata ($Ag_2S$).

Há vários métodos para proteger os metais da corrosão. A maioria deles tem como objetivo impedir a formação de ferrugem. O procedimento mais óbvio é pintar a superfície do metal com uma tinta. No entanto, se a tinta estiver esfolada, picada ou amassada de forma que fique exposta uma área, mesmo que pequena, do metal, haverá formação de ferrugem sob a camada da tinta. É possível tornar a superfície do ferro metálico inativa por meio de um processo chamado *passivação*. Quando o metal é tratado com um agente oxidante forte, como o ácido nítrico concentrado, forma-se uma camada fina de óxido. Uma solução de cromato de sódio é frequentemente adicionada aos sistemas de resfriamento e irradiadores para evitar a formação de ferrugem.

A tendência do ferro para se oxidar é fortemente reduzida quando ele forma ligas com alguns metais. Por exemplo, no aço inoxidável (uma liga de ferro e crômio), a camada de óxido de crômio que se forma protege o ferro da corrosão.

Um recipiente de ferro pode ser coberto com uma camada de outro metal, por exemplo, o estanho ou o zinco. Uma lata de conserva é feita aplicando sobre o ferro uma camada fina de estanho. Enquanto esta camada se mantiver intacta, a formação de ferrugem fica impedida. No entanto, logo que a superfície tenha sido riscada, o enferrujamento ocorre rapidamente. Se olharmos para os potenciais padrão de redução, de acordo com a regra da diagonal, verificamos que, no processo de corrosão, o ferro atua como ânodo e o estanho como cátodo:

$$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s) \qquad E° = -0{,}14\ V$$
$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E° = -0{,}44\ V$$

O processo de proteção é diferente para o ferro revestido com zinco, ou ferro *galvanizado*. O zinco é mais fácil de oxidar do que o ferro (ver Tabela 18.1):

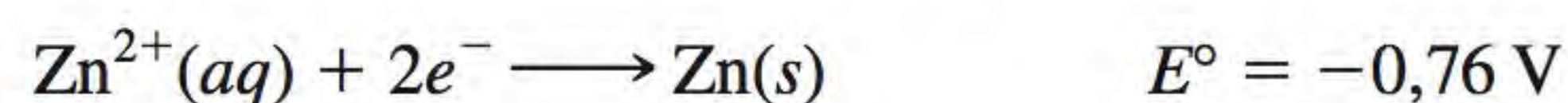
$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\ V$$

Assim, mesmo que um risco exponha o ferro, o zinco continuará a ser atacado. Neste caso, o zinco metálico funciona como ânodo e o ferro como cátodo.

**Figura 18.15** Um prego de ferro que está protegido catodicamente por um pedaço de folha de zinco não enferruja em água, ao passo que um prego de ferro que não está protegido enferruja rapidamente.

Mg

$e^-$

Tanque de ferro

Oxidação: $Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$ Redução: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$

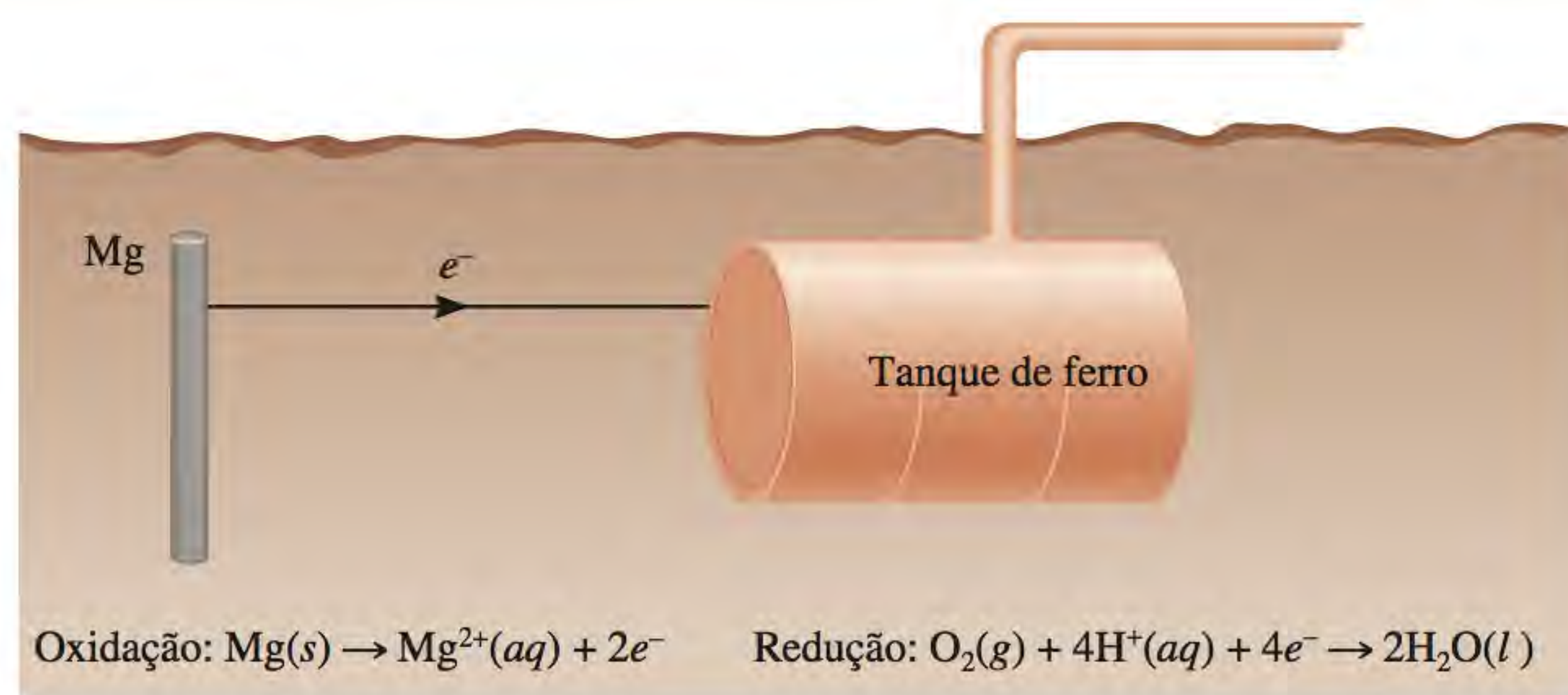



**Figura 18.16** Proteção catódica de um depósito de ferro (cátodo) por magnésio, um metal mais eletropositivo (ânodo). Dado que só o magnésio é consumido no processo eletroquímico, é chamado de ânodo sacrificial.

A *proteção catódica* é um processo no qual o metal a ser protegido da corrosão é transformado no cátodo em uma célula galvânica. A Figura 18.15 mostra como um prego de ferro pode ser protegido da corrosão ao ligá-lo a um pedaço de zinco. Sem essa proteção, um prego de ferro mergulhado na água enferruja rapidamente. A corrosão de canalizações e depósitos de armazenamento subterrâneos pode ser impedida ou fortemente reduzida com a ligação deles a metais como o zinco e o magnésio, que se oxidam mais facilmente que o ferro (Figura 18.16).

### Revisão de conceitos

Qual dos seguintes metais poderá atuar como um ânodo sacrificial para proteger o ferro? Sr, Ni, Pb, Co.

O texto *Química em Ação* na página 848 mostra que, por vezes, o mal-estar causado pelas obturações dentárias pode resultar de fenômenos eletroquímicos.

## 18.8 Eletrólise

Diferentemente das reações redox espontâneas em que há conversão da energia química em energia elétrica, a ***eletrólise*** é o processo no qual *a energia elétrica é usada para provocar uma reação química não espontânea.* Uma ***célula eletrolítica*** *é uma montagem experimental onde se realizam eletrólises.* Os princípios da eletrólise são os mesmos dos processos que ocorrem nas células galvânicas. Com base nestes princípios discutiremos três exemplos de eletrólise. Em seguida voltaremos a nossa atenção para os aspectos quantitativos da eletrólise.

### Eletrólise do cloreto de sódio fundido

No seu estado fundido, o cloreto de sódio, um composto iônico, pode ser eletrolisado para formar sódio metálico e cloro. A Figura 18.17 (a) é um diagrama de uma *célula de Downs*, que é usada para a eletrólise em grande escala do NaCl. No NaCl fundido, os cátions e os ânions são $Na^+$ e $Cl^-$, respectivamente. A Figura 18.17 (b) é um diagrama simplificado que mostra as reações que ocorrem nos eletrodos. A célula eletrolítica contém um par de eletrodos ligados a uma bateria. A bateria serve como "bomba de elétrons", que envia os elétrons para o cátodo (onde ocorre a redução) e os retira do ânodo (onde ocorre a oxidação). As reações nos eletrodos são

$$\begin{array}{rrcl}
\text{Ânodo (oxidação):} & 2Cl^-(l) & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2e^- \\
\text{Cátodo (redução):} & 2Na^+(l) + 2e^- & \longrightarrow & 2Na(l) \\
\hline
\text{Global:} & 2Na^+(l) + 2Cl^-(l) & \longrightarrow & 2Na(l) + Cl_2(g)
\end{array}$$

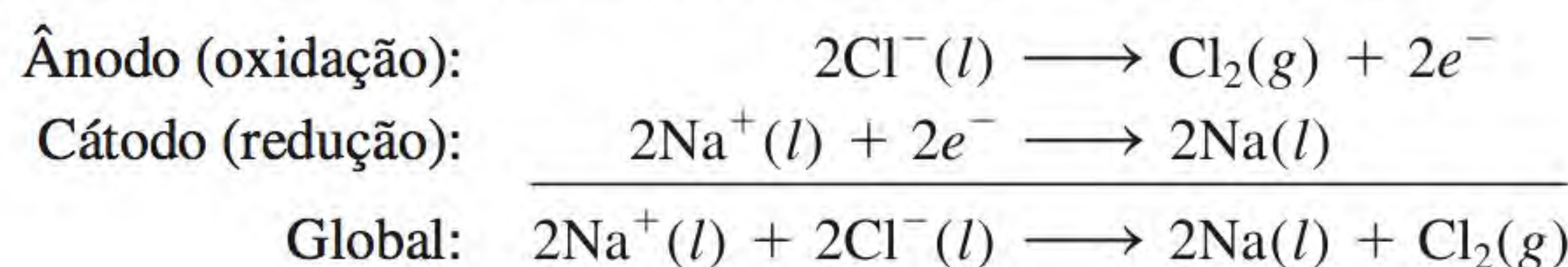
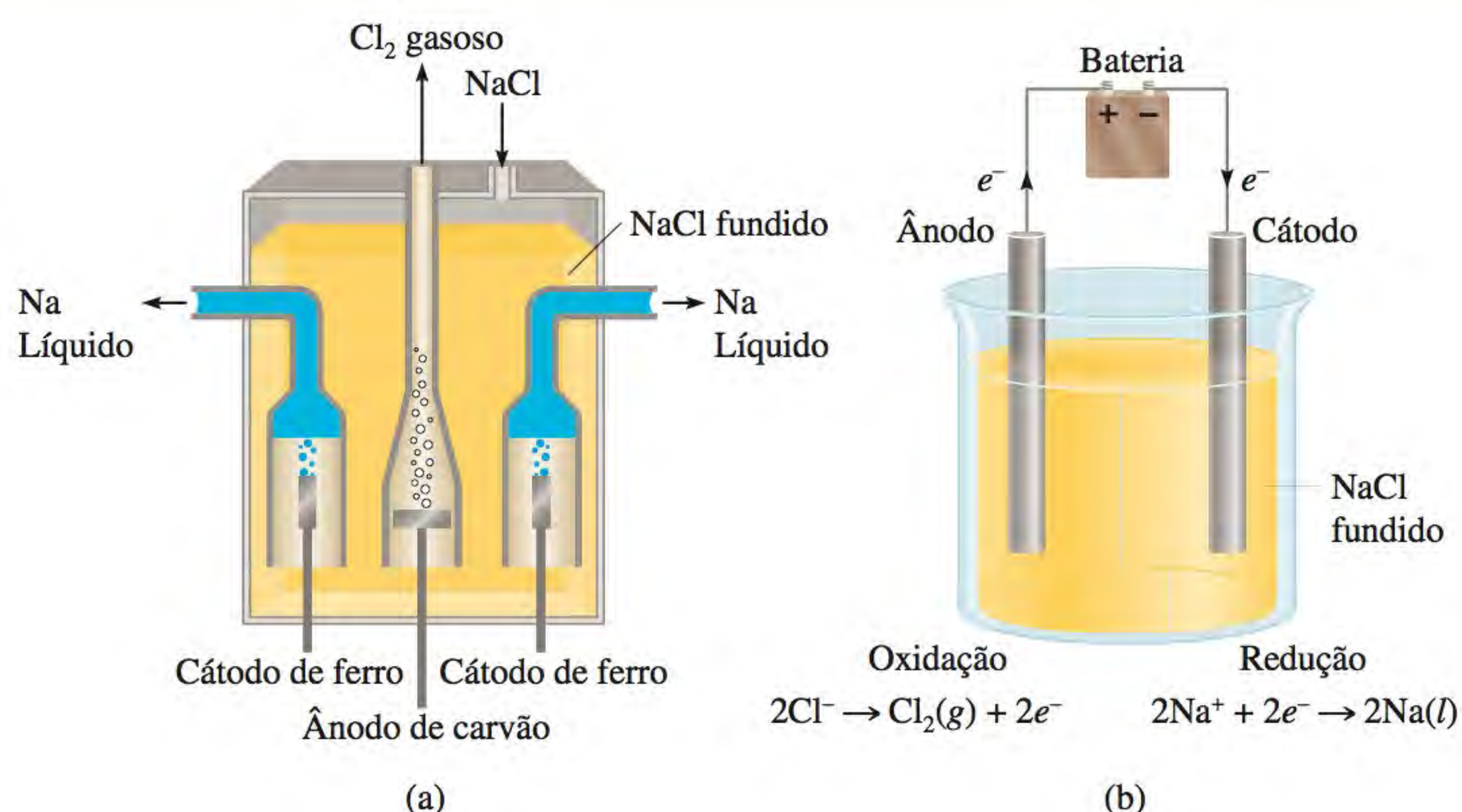
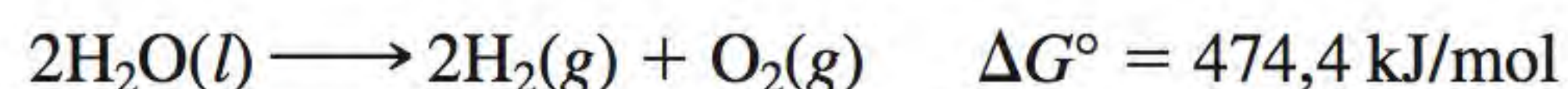



**Figura 18.17** (a) Dispositivo chamado de célula de Downs para a eletrólise do NaCl fundido (p.f. 801°C). O sódio metálico formado nos cátodos encontra-se no estado líquido. Dado que o sódio metálico líquido é mais leve do que o NaCl fundido, ele flutua à superfície, conforme mostrado, e é recolhido. O cloro gasoso forma-se no ânodo e é recolhido no topo. (b) Diagrama simplificado que mostra as reações no eletrodo durante a eletrólise do NaCl fundido. A bateria é necessária para provocar a reação não espontânea.

Este processo é uma das principais fontes de sódio metálico puro e de cloro gasoso.

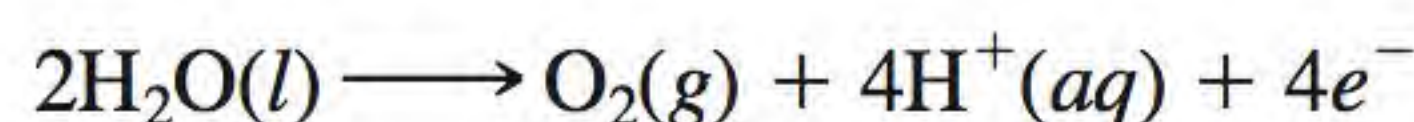
Estimativas teóricas indicam que o valor de $E°$ para o processo global é cerca de $-4$ V, o que significa que o processo não é espontâneo. Portanto, a bateria terá de fornecer no *mínimo 4 V* para que a reação ocorra. Na prática, é necessário um potencial mais elevado devido não só a ineficiências no processo eletrolítico, mas também ao sobrepotencial, discutido mais adiante.

## Eletrólise da água

A água em um béquer, nas condições atmosféricas (1 atm e 25°C), não se decompõe espontaneamente para formar hidrogênio e oxigênio gasosos porque a variação de energia de Gibbs padrão associada à reação é positiva e elevada:

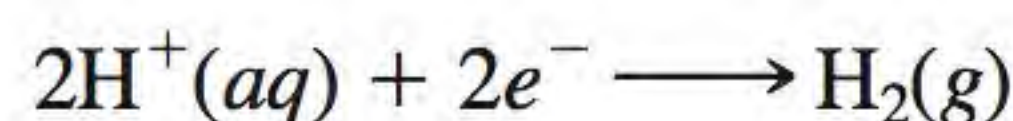
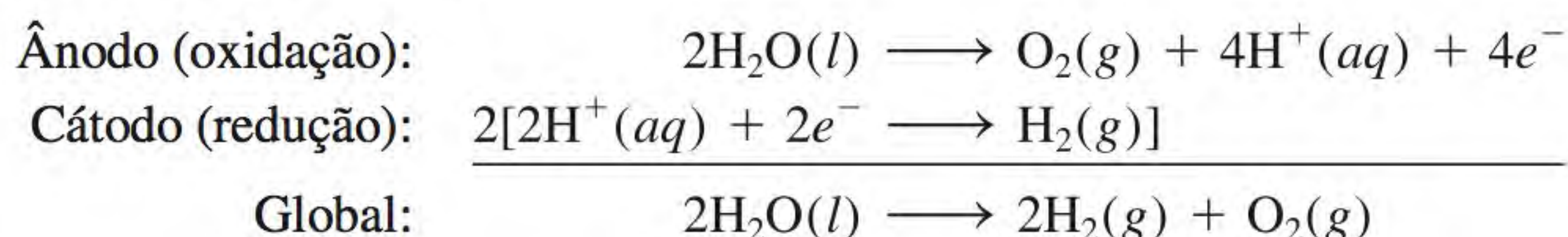
$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G° = 474{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Contudo, esta reação pode ser forçada eletrolisando a água em uma célula análoga à mostrada na Figura 18.18. Esta célula eletrolítica consiste em um par de eletrodos de um metal não reativo, como a platina, imersos em água. Quando os eletrodos estão ligados à bateria, nada acontece porque não existe na água pura um número suficiente de íons para conduzir uma quantidade apreciável de corrente. (A 25°C, a água pura tem apenas $1 \times 10^{-7}$ *M* de íons $H^+$ e $1 \times 10^{-7}$ *M* de íons $OH^-$.) Por outro lado, a reação ocorre com facilidade em uma solução 0,1 *M* de $H_2SO_4$ porque neste caso existem íons em número suficiente para conduzir eletricidade. Bolhas de gás começam a surgir imediatamente em ambos os eletrodos.

A Figura 18.19 mostra as reações no eletrodo. O processo no ânodo é

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$$

ao passo que no cátodo temos

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

A reação global é dada por

$$\begin{array}{rl} \text{Ânodo (oxidação):} & 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & 2[2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)] \\ \hline \text{Global:} & 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \end{array}$$

Repare que não há consumo de $H_2SO_4$.

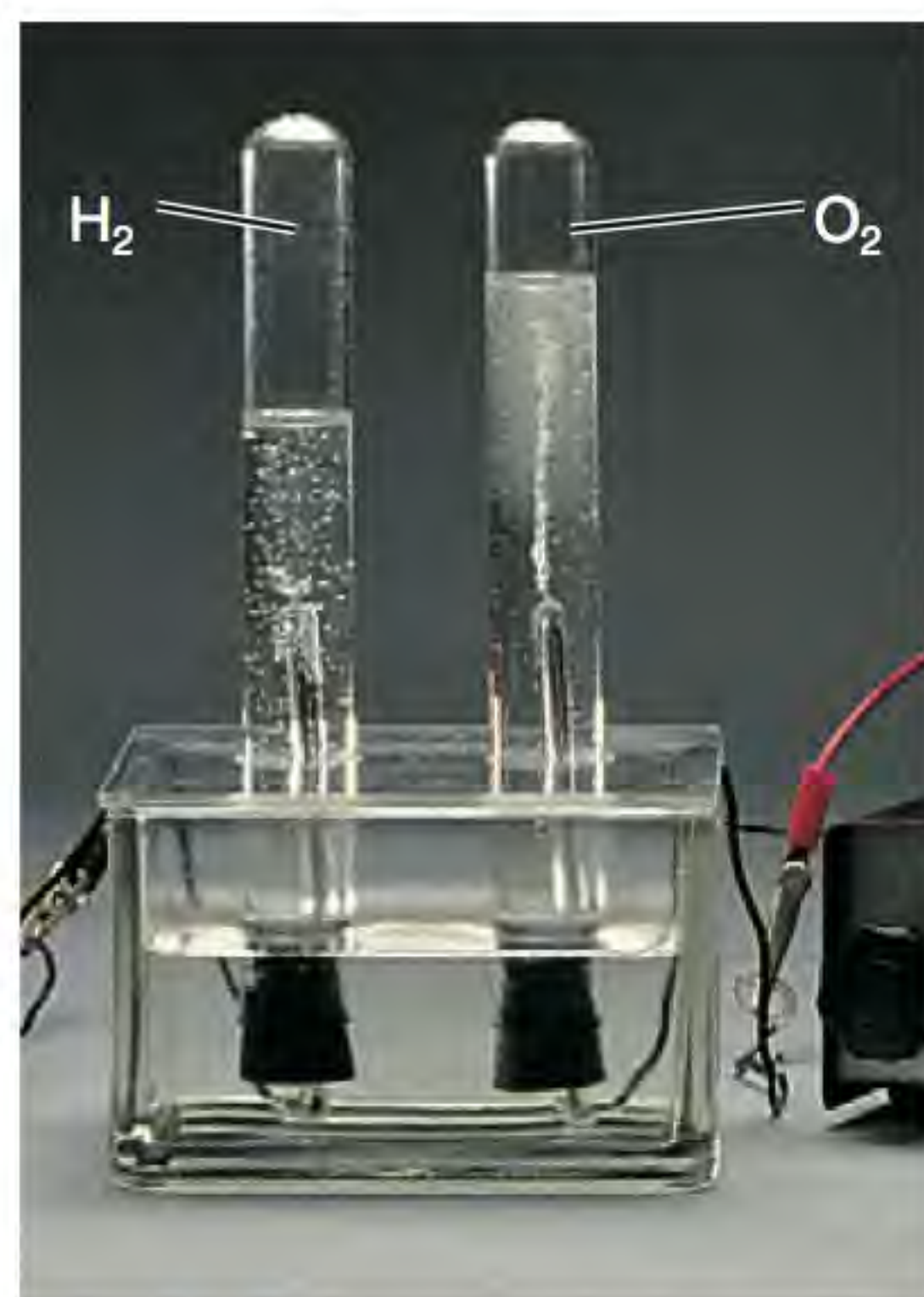



**Figura 18.18** Montagem para a realização da eletrólise da água em pequena escala. O volume de hidrogênio gasoso formado é o dobro do de oxigênio gasoso.

Bateria

Ânodo — Cátodo

Solução diluída de $H_2SO_4$

Oxidação: $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$

Redução: $4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2(g)$

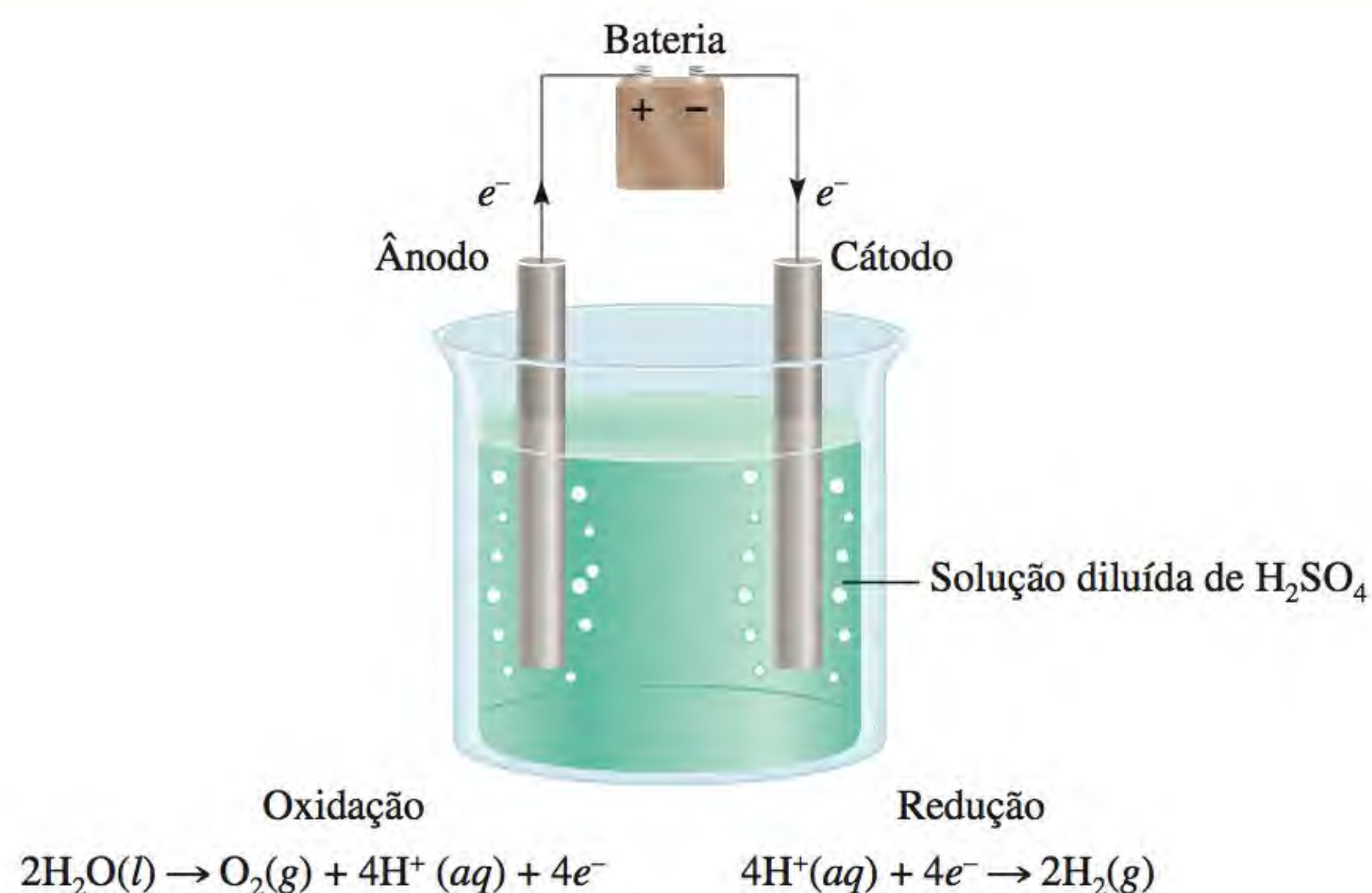



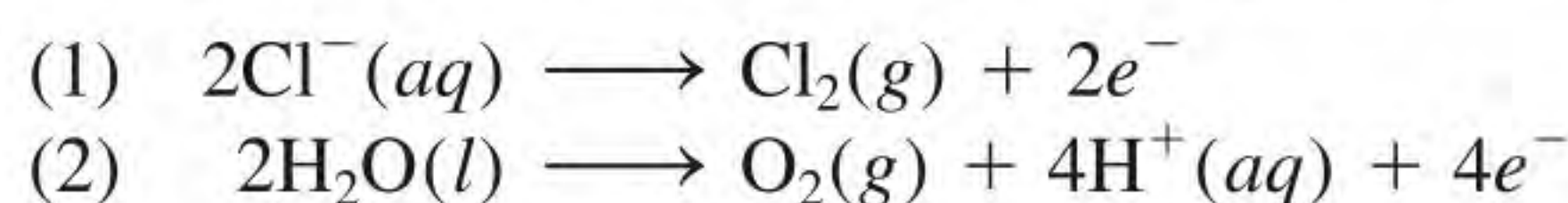
**Figura 18.19** Diagrama mostrando as reações no eletrodo durante a eletrólise da água. Repare que os sinais dos eletrodos são opostos aos de uma célula galvânica. Em uma célula galvânica, o ânodo é negativo porque fornece elétrons ao circuito externo. Em uma célula eletrolítica, o ânodo é positivo porque os elétrons são retirados dele pela bateria.

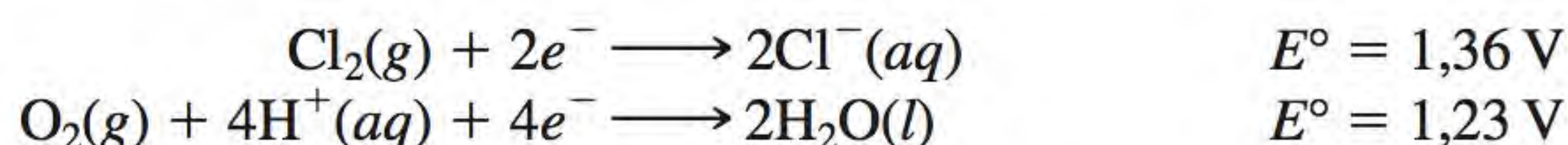
### *Revisão de conceitos*

Qual é a voltagem mínima necessária para o processo eletrolítico da Figura 18.19?

## Eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio

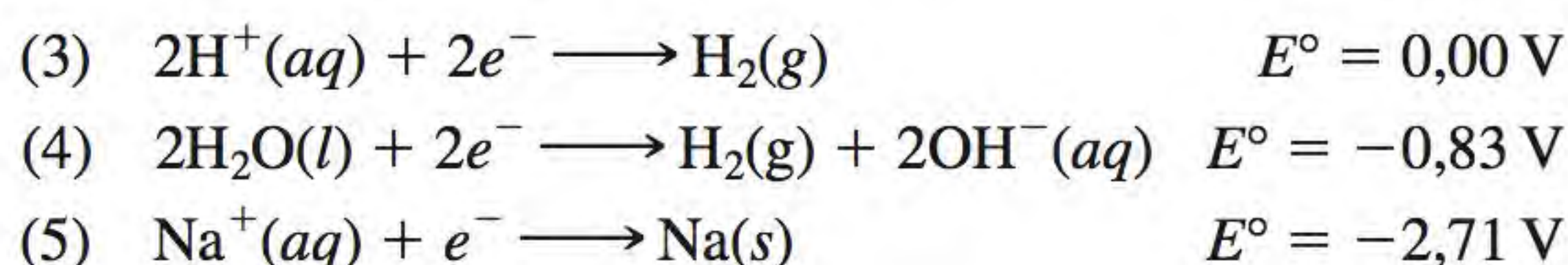
Trata-se do mais complicado dos três exemplos aqui considerados, porque a solução aquosa de cloreto de sódio contém diversas espécies que podem ser oxidadas e reduzidas. As reações de oxidação que podem ocorrer no ânodo são

$$(1) \quad 2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$(2) \quad 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$$

Referindo-nos à Tabela 18.1, temos

$$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq) \qquad E° = 1{,}36\ V$$
$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1{,}23\ V$$

Os potenciais de redução padrão de (1) e (2) não são muito diferentes, mas os valores sugerem que $H_2O$ seria preferencialmente oxidado no ânodo. No entanto, verifica-se experimentalmente que o gás liberado no ânodo é $Cl_2$ e não $O_2$! No estudo dos processos eletrolíticos, observa-se por vezes que o potencial necessário para induzir uma dada reação é consideravelmente superior ao indicado pelos potenciais de eletrodo. *O* ***sobrepotencial*** *(ou sobretensão) é a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial de fato exigido para provocar a eletrólise.* O sobrepotencial para a formação de $O_2$ é bastante elevado. Portanto, em condições normais de funcionamento, forma-se $Cl_2$ no ânodo em vez de $O_2$.

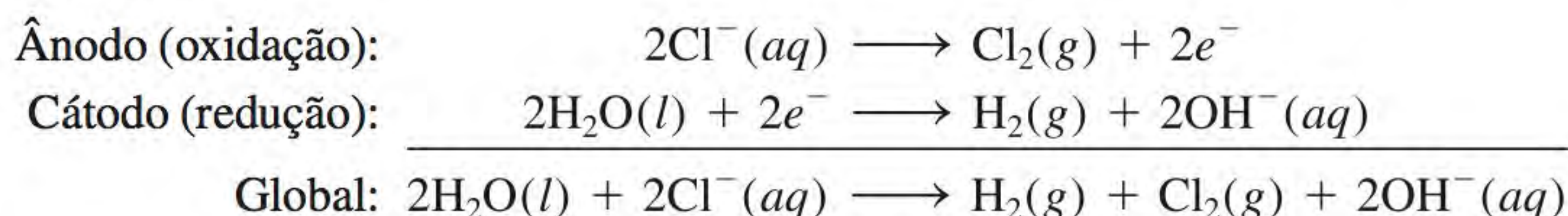
**Dado que o $Cl_2$ é mais fácil de reduzir do que o $O_2$, seria mais difícil oxidar $Cl^-$ no ânodo do que $H_2O$.**

As reduções que podem ocorrer no cátodo são

$$(3) \quad 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0{,}00\ V$$
$$(4) \quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E° = -0{,}83\ V$$
$$(5) \quad Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E° = -2{,}71\ V$$

A reação (5) está fora de questão porque tem um potencial padrão de redução muito negativo. A reação (3) é preferida, em condições padrão, à reação (4). No entanto, a pH = 7 (como é o caso para uma solução de NaCl), elas são igualmente prováveis. Considera-se em geral que (4) descreve a reação catódica

dado que a concentração de íons $H^+$ é demasiado baixa (cerca de $1 \times 10^{-7}$ *M*) para tornar (3) uma escolha razoável.

As reações de semicélula envolvidas na eletrólise do cloreto de sódio aquoso são

$$\begin{array}{rrcl} \text{Ânodo (oxidação):} & 2Cl^-(aq) & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & 2H_2O(l) + 2e^- & \longrightarrow & H_2(g) + 2OH^-(aq) \\ \hline \text{Global:} & 2H_2O(l) + 2Cl^-(aq) & \longrightarrow & H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(aq) \end{array}$$

Como mostra a equação global, a concentração de íons $Cl^-$ diminui durante a eletrólise e a dos íons $OH^-$ aumenta. Portanto, além de $H_2$ e $Cl_2$, é possível obter o produto secundário, NaOH, evaporando a solução aquosa no fim da eletrólise.

Da análise do processo de eletrólise, lembre-se de que provavelmente os cátions serão reduzidos no cátodo e que os ânions serão oxidados no ânodo e, em soluções aquosas, a própria água pode ser oxidada e/ou reduzida. O resultado final depende da natureza das outras espécies presentes.

O Exemplo 18.8 refere-se à eletrólise de uma solução aquosa de sulfato de sódio ($Na_2SO_4$).

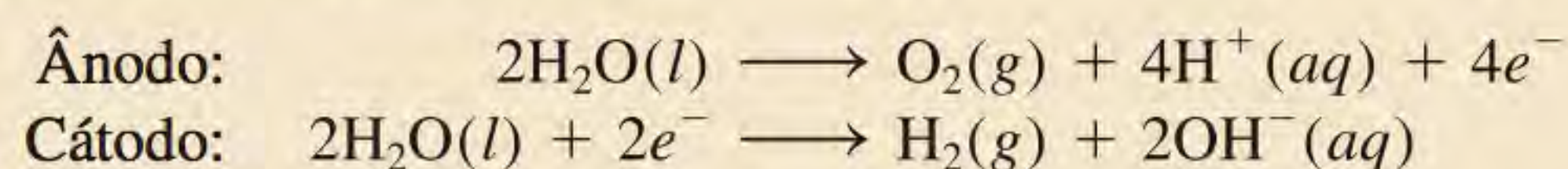
## Exemplo 18.8

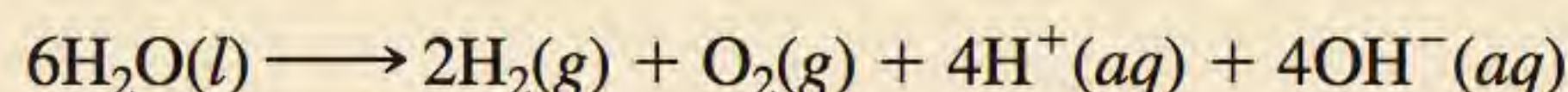
Uma solução aquosa de $Na_2SO_4$ foi eletrolisada usando a instalação mostrada na Figura 18.18. Se os produtos formados no ânodo e no cátodo forem, respectivamente, oxigênio gasoso e hidrogênio gasoso, descreva a eletrólise em termos das reações que ocorrem nos eletrodos.

O íon $SO_4^{2-}$ é a base conjugada do ácido fraco $HSO_4^-$ ($K_a = 1{,}3 \times 10^{-2}$). Contudo, a hidrólise de $SO_4^{2-}$ é desprezível. O íon $SO_4^{2-}$ também não é oxidado no ânodo.

***Estratégia*** Antes de considerar as reações de eletrodo, devemos observar os seguintes fatos: (1) dado que o $Na_2SO_4$ não se hidrolisa em água, o pH da solução é próximo de 7; (2) os íons $Na^+$ não se reduzem no cátodo e os íons $SO_4^{2-}$ não são oxidados no ânodo. Estas conclusões resultam da análise feita anteriormente da eletrólise da água na presença de ácido sulfúrico e da solução aquosa de cloreto de sódio. Portanto, as reações de oxidação e de redução envolvem apenas moléculas de água.

***Solução*** As reações no eletrodo são

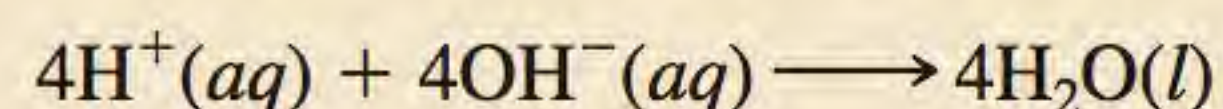
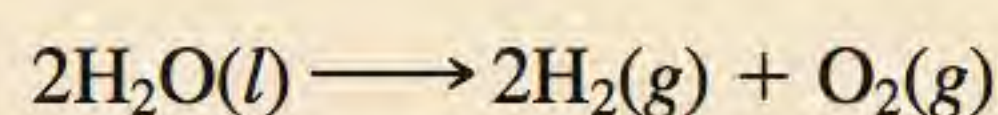
$$\begin{array}{lrcl} \text{Ânodo:} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \\ \text{Cátodo:} & 2H_2O(l) + 2e^- & \longrightarrow & H_2(g) + 2OH^-(aq) \end{array}$$

A reação global, obtida multiplicando por dois os coeficientes da reação catódica e somando o resultado à reação anódica, é

$$6H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) + 4H^+(aq) + 4OH^-(aq)$$

se os íons $H^+$ e $OH^-$ tiverem a possibilidade de se misturar, então

$$4H^+(aq) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l)$$

e a reação global será

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

Problema semelhante: 18.46.

***Exercício*** Uma solução aquosa de $Mg(NO_3)_2$ é eletrolisada. Quais são os produtos gasosos que se formam no ânodo e no cátodo?

### Revisão de conceitos

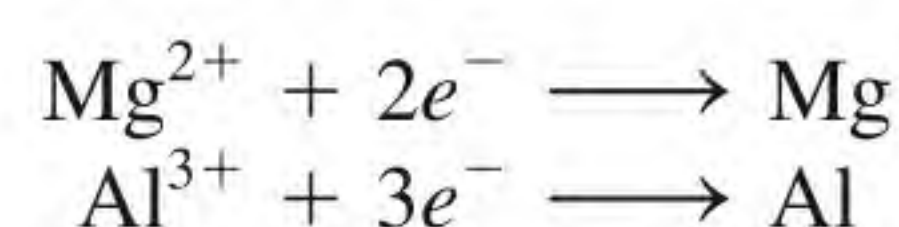
Complete a seguinte célula eletrolítica rotulando os eletrodos e mostrando as reações de semicélula. Explique por que os sinais do ânodo e do cátodo são opostos aos de uma célula galvânica.

Bateria
\+ −
$MgCl_2$
Fundido

A eletrólise tem aplicações muito importantes na indústria, sobretudo na extração e purificação de metais. No Capítulo 21 discutiremos algumas destas aplicações.

## Aspectos quantitativos da eletrólise

O tratamento quantitativo da eletrólise foi desenvolvido por Faraday. Ele verificou que a massa de produto formado (ou de reagente consumido) em um eletrodo é proporcional à quantidade de eletricidade transferida no eletrodo e à massa molar da substância em questão. Por exemplo, na eletrólise do NaCl fundido, a reação catódica indica que é produzido um átomo de Na quando um íon $Na^+$ aceita um elétron do eletrodo. Para reduzir um mol de íons $Na^+$, é necessário fornecer ao cátodo o número de Avogadro ($6{,}02 \times 10^{23}$) de elétrons. Por outro lado, a estequiometria da reação anódica indica que a oxidação de dois íons $Cl^-$ forma uma molécula de cloro. Portanto, a formação de 1 mol de $Cl_2$ resulta na transferência de 2 mols de elétrons dos íons $Cl^-$ para o ânodo. Do mesmo modo, são necessários 2 mols de elétrons para reduzir um mol de íons $Mg^{2+}$ e 3 mols de elétrons para reduzir 1 mol de íons $Al^{3+}$:

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

Em uma experiência eletrolítica, em geral mede-se a corrente (em amperes, A) que atravessa a célula eletrolítica durante um dado período de tempo. A relação entre carga (em coulombs, C) e corrente é

$$1\ C = 1\ A \times 1\ s$$

isto é, um coulomb é a quantidade de carga elétrica que passa em cada ponto do circuito durante 1 segundo quando a corrente é de 1 ampere.

A Figura 18.20 mostra as etapas envolvidas no cálculo das quantidades de substâncias produzidas em uma eletrólise. Essas etapas são ilustradas pela eletrólise do $CaCl_2$ fundido em uma célula eletrolítica. Suponha que uma corrente

Corrente (ampéres) e tempo (segundos)
↓ Produto de corrente e tempo
Carga de coulombs
↓ Dividido pela constante de Faraday
Número de mols de elétrons
↓ Usar a razão molar na reação da semicélula
Mols de substância reduzida ou oxidada
↓ Usar massa molar ou a equação dos gases ideais
Gramas ou litros de substância reduzida ou oxidada

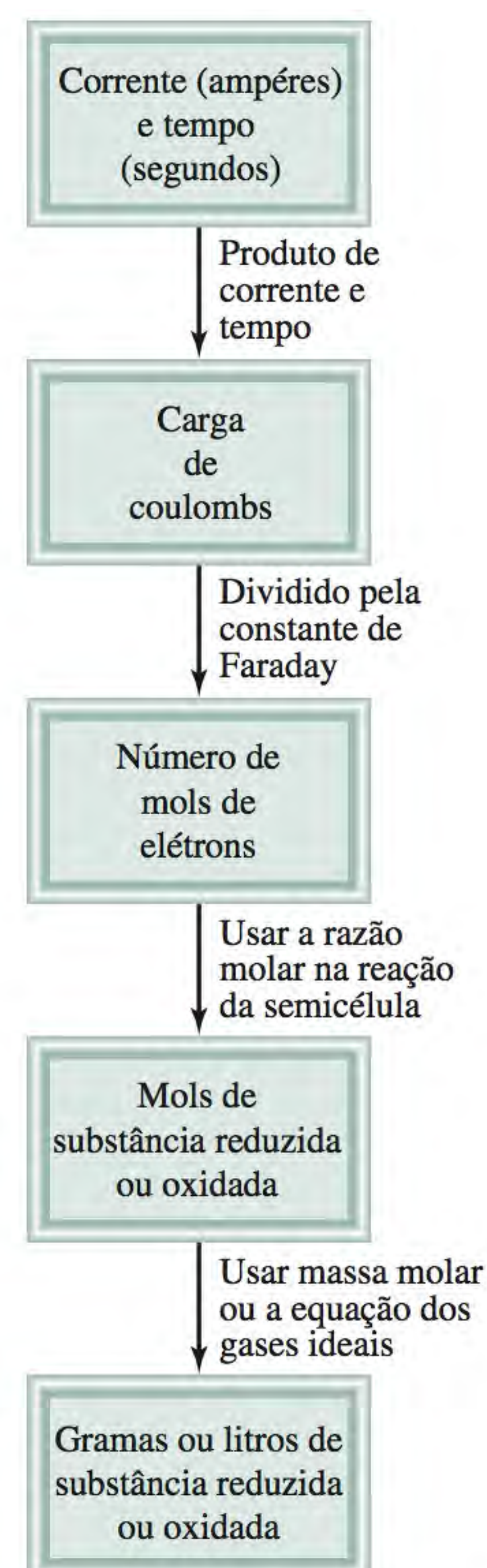



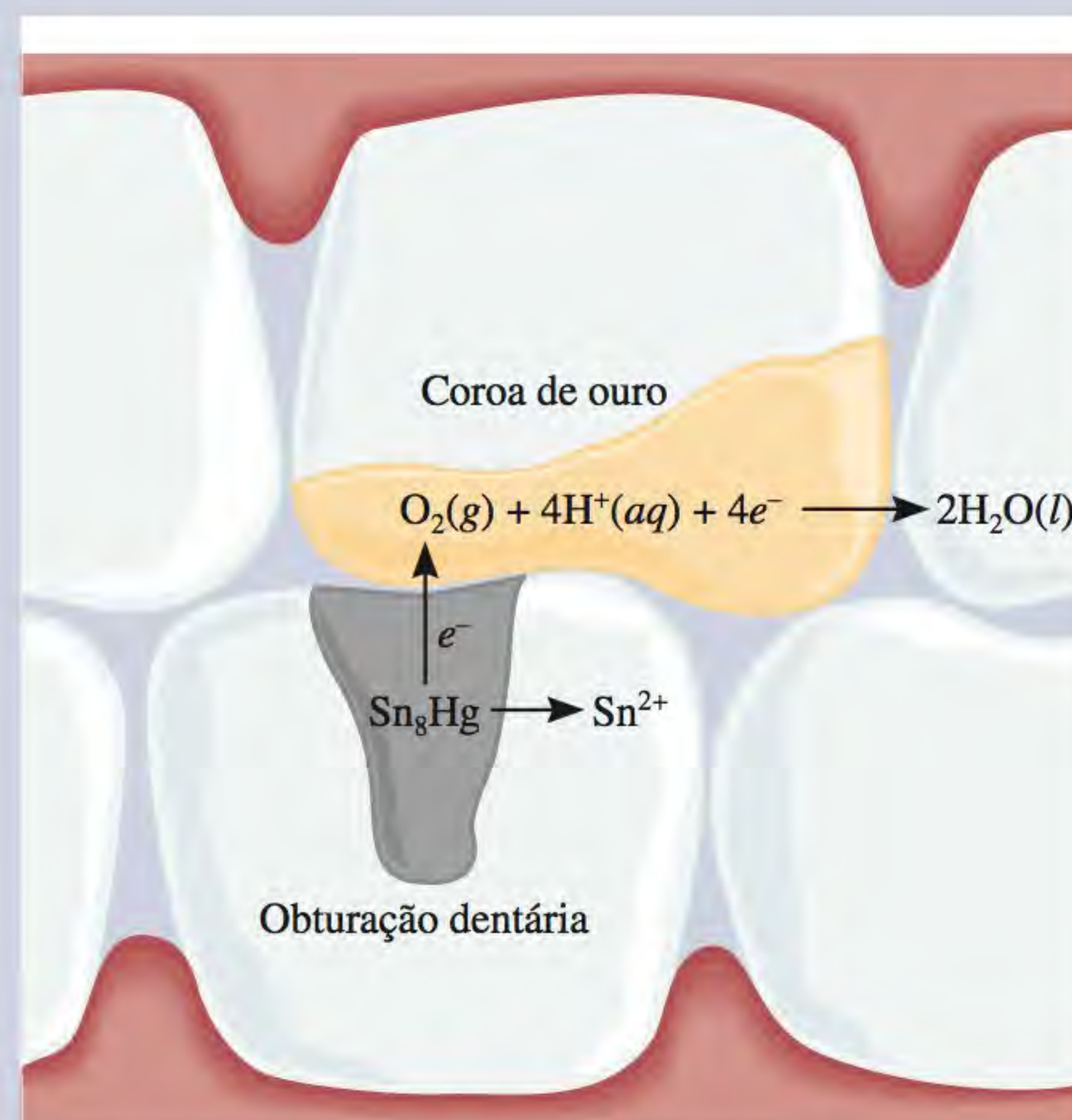
**Figura 18.20** Etapas envolvidas no cálculo das quantidades de substâncias reduzidas ou oxidadas na eletrólise.

QUÍMICA EM AÇÃO

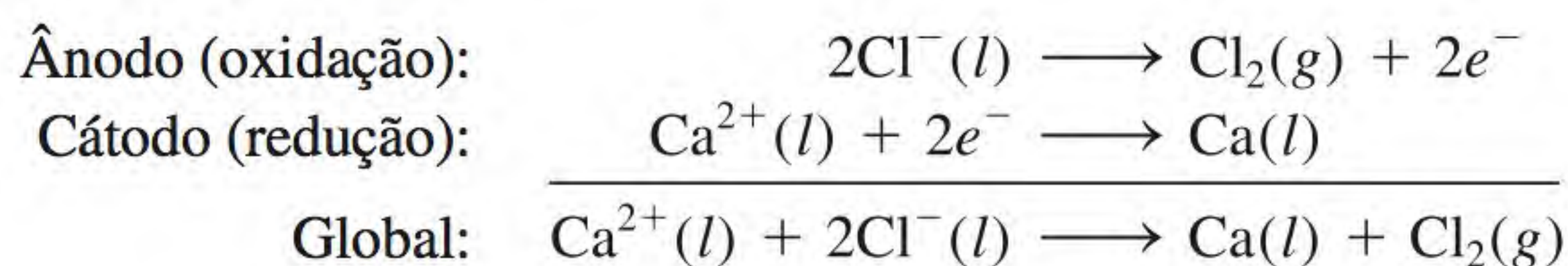
## O mal-estar causado pelas obturações dentárias

Na odontologia moderna, o material mais usado para obturar dentes cariados é conhecido como *amálgama dentário*. (Um amálgama é uma substância formada pela combinação de mercúrio com outro metal ou metais.) O amálgama dentário consiste em três fases sólidas com estequiometrias que correspondem aproximadamente a $Ag_2Hg_3$, $Ag_3Sn$ e $Sn_8Hg$. Os potenciais padrão de redução destas fases sólidas são: $Hg_2^{2+}/Ag_2Hg_3$, 0,85 V; $Sn^{2+}/Ag_3Sn$, $-0{,}05$ V; $Sn^{2+}/Sn_8Hg$, $-0{,}13$ V.

Quem morder uma folha de alumínio (como a usada para embrulhar chocolates), de forma que a folha faça pressão sobre uma obturação, sentirá provavelmente uma dor aguda momentânea. Com efeito, foi criada na boca uma célula galvânica, tendo o alumínio ($E° = -1{,}66$ V) como ânodo, a obturação como cátodo e a saliva como eletrólito. O contato da folha de alumínio com a obturação causa uma espécie de curto-circuito na célula, dando origem a um pequeno fluxo de corrente entre os eletrodos. Esta corrente estimula o nervo sensitivo do dente, causando uma sensação desagradável.

Outro tipo de mal-estar resulta quando um metal menos eletropositivo toca em uma obturação dentária. Por exemplo, se uma obturação fizer contato com a coroa de ouro de um dente vizinho, haverá corrosão da obturação. Neste caso, a obturação dentária funciona como ânodo e a coroa de ouro como cátodo. Se nos referirmos aos valores de $E°$ dados anteriormente para as três fases, vemos que a fase $Sn_8Hg$ é a que tem maior tendência para corroer. Quando isso acontece, a liberação na boca de íons Sn(II) provoca um gosto metálico desagradável. A corrosão prolongada resultará eventualmente em uma nova visita ao dentista para que a obturação seja refeita.

Corrosão de uma obturação dentária provocada pelo contato com uma coroa de ouro.

de 0,452 A passa pela célula durante 1,50 h. Qual é a quantidade de produtos formados no ânodo e no cátodo? Na resolução de problemas de eletrólise deste tipo, o primeiro passo é determinar as espécies que serão oxidadas no ânodo e as espécies que serão reduzidas no cátodo. Neste caso, a escolha é direta, uma vez que no $CaCl_2$ fundido os únicos íons presentes são $Ca^{2+}$ e $Cl^-$. Assim, as reações de semicélula e global são

$$\begin{array}{lrcl} \text{Ânodo (oxidação):} & 2Cl^-(l) & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & Ca^{2+}(l) + 2e^- & \longrightarrow & Ca(l) \\ \hline \text{Global:} & Ca^{2+}(l) + 2Cl^-(l) & \longrightarrow & Ca(l) + Cl_2(g) \end{array}$$

As quantidades de Ca metálico e de cloro gasoso formadas dependem do número de elétrons que passa pela célula eletrolítica, o que por sua vez depende da corrente × tempo, ou seja, da carga:

$$?\ C = 0{,}452\ \cancel{A} \times 1{,}50\ \cancel{h} \times \frac{3600\ \cancel{s}}{1\ \cancel{h}} \times \frac{1\ C}{1\ \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 2{,}44 \times 10^3\ C$$

Dado que 1 mol de $e^-$ = 96 500 C e são necessários 2 mols de $e^-$ para reduzir 1 mol de íons $Ca^{2+}$, a massa de Ca metálico formada no cátodo é calculada do seguinte modo:

$$? \text{ g Ca} = 2{,}44 \times 10^3 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96.500 \cancel{C}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol Ca}}}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{40{,}08 \text{ g Ca}}{1 \cancel{\text{mol Ca}}} = 0{,}507 \text{ g Ca}$$

A reação anódica indica que 1 mol de cloro é produzido por 2 mols de $e^-$ de eletricidade. Assim, a massa de cloro formada é

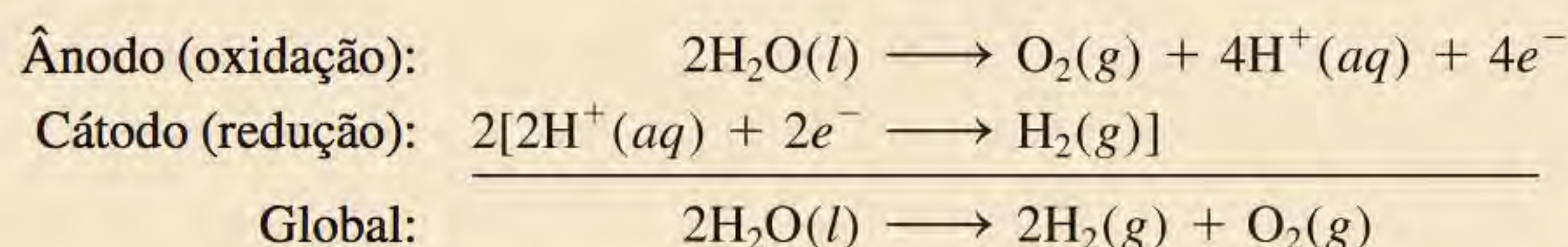
$$? \text{ g } Cl_2 = 2{,}44 \times 10^3 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96.500 \cancel{C}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } Cl_2}}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{70{,}90 \text{ g } Cl_2}{1 \cancel{\text{mol } Cl_2}} = 0{,}896 \text{ g } Cl_2$$

O Exemplo 18.9 aplica esta metodologia à eletrólise em solução aquosa.

## Exemplo 18.9

Uma corrente de 1,26 A passa por uma célula eletrolítica contendo uma solução diluída de ácido sulfúrico durante 7,44 h. Escreva as reações de semicélula e calcule o volume de gases liberados nas CPTP.

***Estratégia*** Vimos anteriormente (ver p. 844) que as reações de semicélula para o processo são:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Ânodo (oxidação):} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & 2[2H^+(aq) + 2e^- & \longrightarrow & H_2(g)] \\ \hline \text{Global:} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & 2H_2(g) + O_2(g) \end{array}$$

Calculamos a quantidade de oxigênio, expressa em mols, seguindo as etapas de conversão descritas na Figura 18.20:

$$\text{corrente} \times \text{tempo} \longrightarrow \text{coulombs} \longrightarrow \text{mols de } e^- \longrightarrow \text{mols de } O_2$$

Então, usando a equação dos gases ideais, calculamos o volume de $O_2$ expresso em litros nas CPTP. De modo semelhante, podemos calcular o volume de $H_2$.

***Resolução*** Primeiro calculamos a quantidade de eletricidade, número de coulombs, que atravessa a célula:

$$? \text{ C} = 1{,}26 \cancel{A} \times 7{,}44 \cancel{h} \times \frac{3600 \cancel{s}}{1 \cancel{h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 3{,}37 \times 10^4 \text{ C}$$

A seguir, convertemos o número de coulombs em números de mols de elétrons

$$3{,}37 \times 10^4 \cancel{C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96.500 \cancel{C}} = 0{,}349 \text{ mol } e^-$$

Da semirreação de oxidação constatamos que 1 mol $O_2 \simeq$ 4 mols $e^-$. Portanto, o número de mols de $O_2$ gerado é

$$0\ 349 \cancel{\text{mol } e^-} \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \cancel{\text{mol } e^-}} = 0{,}0873 \text{ mol } O_2$$

O volume de 0,0873 mol de $O_2$ nas CPTP é dado por

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0{,}0873 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1{,}96 \text{ L} \end{aligned}$$

(*Continua*)

(*Continuação*)

Procedemos do mesmo modo para o hidrogênio. Para simplificar, combinamos os dois primeiros passos para calcular o número de mols de $H_2$ gerado

$$3{,}37 \times 10^4 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96.500 \cancel{C}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} = 0{,}175 \text{ mol } H_2$$

O volume de 0,175 mol de $H_2$ nas CPTP é dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$
$$= \frac{(0{,}175 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$
$$= 3{,}92 \text{ L}$$

***Verificação*** Note que o volume de $H_2$ é o dobro do de $O_2$ (ver Figura 18.18), o que seria de se esperar de acordo com a lei de Avogadro (à mesma temperatura e pressão, o volume é diretamente proporcional ao número de mols de um gás).

Problema semelhante: 18.51.

***Exercício*** Uma corrente constante passa por uma célula eletrolítica contendo $MgCl_2$ durante 18 h. Calcule a intensidade da corrente em amperes, sabendo que foram obtidos $4{,}8 \times 10^5$ g de $Cl_2$.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $E°_{\text{célula}} = E°_{\text{cátodo}} - E°_{\text{ânodo}}$ | (18.1) | Cálculo da fem padrão de uma célula galvânica. |
| $\Delta G = -nFE_{\text{célula}}$ | (18.2) | Relação da variação da energia livre com a fem de uma célula. |
| $\Delta G° = -nFE°_{\text{célula}}$ | (18.3) | Relação da variação da energia livre padrão com a fem padrão de uma célula. |
| $E°_{\text{célula}} = \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln K$ | (18.5) | Relação da fem padrão de uma célula com a constante de equilíbrio. |
| $E°_{\text{célula}} = \frac{0{,}0592 \text{ V}}{n} \log K$ | (18.6) | Relação da fem padrão de uma célula com a constante de equilíbrio. |
| $E = E° - \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln Q$ | (18.8) | Relação da fem da célula com as concentrações sob condições diferentes das condições padrão. |
| $E = E° - \frac{0{,}0592 \text{ V}}{n} \log Q$ | (18.9) | Relação da fem da célula com as concentrações sob condições diferentes das condições padrão. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. As reações redox envolvem a transferência de elétrons. As equações que representam processos redox podem ser balanceadas usando o método do íon-elétron.
2. Todas as reações eletroquímicas envolvem a transferência de elétrons e, portanto, são reações redox.
3. Em uma célula galvânica, a eletricidade é produzida a partir de uma reação química espontânea. A oxidação no ânodo e a redução no cátodo ocorrem separadamente e os elétrons fluem pelo circuito exterior.
4. As duas partes de uma célula galvânica são as semicélulas e as reações nos eletrodos são as reações de semicélula. Uma ponte salina permite que os íons fluam entre as semicélulas.
5. A força eletromotriz (fem) de uma célula é a diferença de potencial entre os dois eletrodos. Em uma célula galvânica,

os elétrons fluem do ânodo para o cátodo no circuito exterior. Na solução, os ânions movem-se na direção do ânodo e os cátions na direção do cátodo.

6. A quantidade de eletricidade transportada por um mol de elétrons é igual a 96 500 coulombs.
7. Os potenciais padrão de redução indicam a probabilidade relativa das reações de redução de semicélula e podem ser usados para prever os produtos, a direção e a espontaneidade das reações redox entre várias substâncias.
8. A diminuição da energia livre do sistema em uma reação redox espontânea é igual ao trabalho elétrico realizado pelo sistema sobre o meio exterior, ou seja, $\Delta G = -nFE$.
9. A constante de equilíbrio de uma reação redox pode ser obtida a partir da força eletromotriz padrão da respectiva célula.
10. A equação de Nernst fornece a relação entre a fem da célula e as concentrações dos reagentes e produtos em condições diferentes das condições padrão.
11. As baterias, que são constituídas por uma ou mais células galvânicas, são muito usadas como fontes autônomas de energia. Entre as baterias mais conhecidas estão as pilhas secas, como a pilha de Leclanché, a bateria de mercúrio e a bateria de chumbo usada nos automóveis. As células a combustível produzem energia elétrica a partir de um fornecimento contínuo de reagentes.
12. A corrosão dos metais, como o enferrujamento do ferro, é um fenômeno eletroquímico.
13. Em uma célula eletrolítica, usa-se a corrente elétrica proveniente de uma fonte exterior para provocar uma reação química não espontânea. A quantidade de produto formado ou de reagente consumido depende da quantidade de eletricidade transferida nos eletrodos.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Balanceamento de equações redox

***Problemas***

**18.1** Faça o balanceamento das seguintes equações redox usando o método do íon-elétron

(a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ (em solução ácida)

(b) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$ (em solução ácida)

(c) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow CNO^- + MnO_2$ (em solução básica)

(d) $Br_2 \longrightarrow BrO_3^- + Br^-$ (em solução básica)

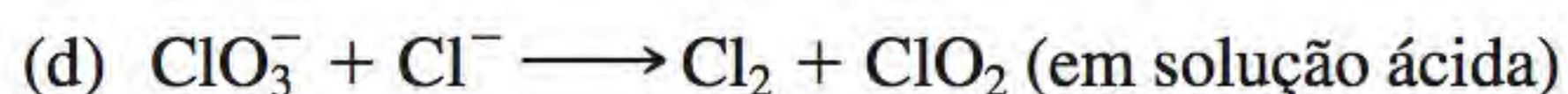
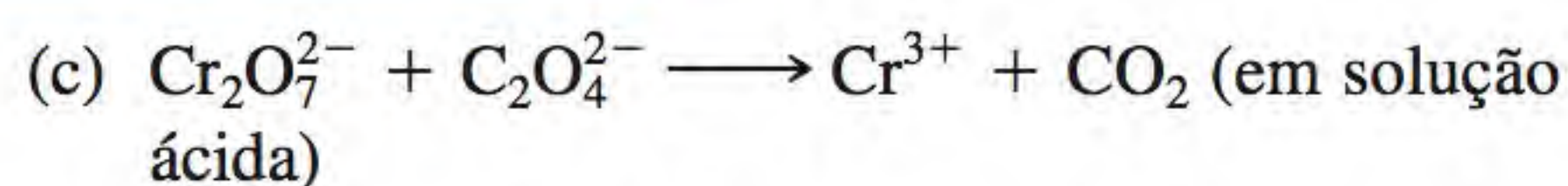
(e) $S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (em solução ácida)

**18.2** Faça o balanceamento das seguintes equações redox usando o método do íon-elétron

(a) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$ (em solução básica)

(b) $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (em solução básica)

(c) $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2$ (em solução ácida)

(d) $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$ (em solução ácida)

### Células galvânicas e fem padrão

***Questões de revisão***

**18.3** Defina os seguintes termos: ânodo, cátodo, potencial de célula, força eletromotriz, potencial padrão de redução.

**18.4** Descreva as características básicas de uma célula galvânica. Por que os dois compartimentos da célula estão separados um do outro?

**18.5** Qual é a função da ponte salina? Que tipo de eletrólito deve ser usado em uma ponte salina?

**18.6** O que é um diagrama de célula? Escreva o diagrama de célula para a célula galvânica constituída por um eletrodo de Al mergulhado em uma solução de $Al(NO_3)_3$ 1 $M$ e um eletrodo de Ag mergulhado em uma solução de $AgNO_3$ 1 $M$.

**18.7** Qual é a diferença entre as semirreações discutidas nos processos redox do Capítulo 4 e as reações de semicélula discutidas na Seção 18.2?

**18.8** Depois de uma célula de Daniell (ver Figura 18.1) funcionar durante alguns minutos, um estudante repara que a fem da célula começa a diminuir. Por quê?

**18.9** Utilize as informações da Tabela 2.1 e calcule o valor da constante de Faraday.

**18.10** Discuta a espontaneidade de uma reação eletroquímica em termos da sua fem padrão ($E^\circ_{\text{célula}}$).

### *Problemas*

**18.11** Calcule a fem padrão de uma célula que usa as reações de semicélula $Mg/Mg^{2+}$ e $Cu/Cu^{2+}$ a 25°C. Escreva a equação da reação de célula que ocorre nas condições padrão.

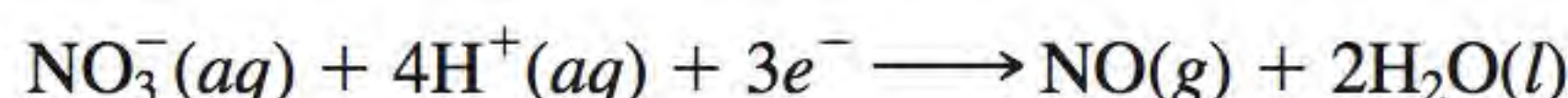
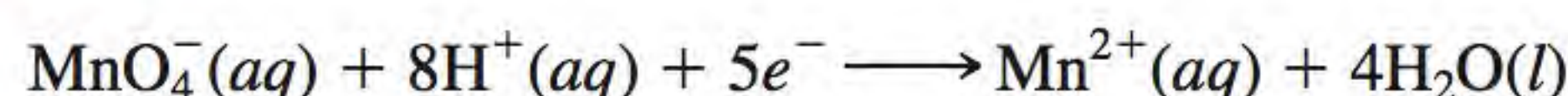
**18.12** Calcule a fem padrão de uma célula que usa as reações de semicélula $Ag/Ag^+$ e $Al/Al^{3+}$. Escreva a equação da reação de célula que ocorre nas condições padrão.

**18.13** Preveja se $Fe^{3+}$ pode oxidar $I^-$ a $I_2$ sob condições padrão.

**18.14** Qual dos seguintes regentes pode oxidar $H_2O$ a $O_2(g)$ sob condições padrão? $H^+(aq)$, $Cl^-(aq)$, $Cl_2(g)$, $Cu^{2+}(aq)$, $Pb^{2+}(aq)$, $MnO_4^-(aq)$ (em solução ácida).

**18.15** Considere as seguintes semirreações:

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

Preveja se os íons $NO_3^-$ oxidarão $Mn^{2+}$ a $MnO_4^-$ em condições padrão.

**18.16** Preveja se as seguintes reações ocorreriam espontaneamente em solução aquosa a 25°C. Considere que as concentrações iniciais de todas as espécies dissolvidas são 1,0 *M*.

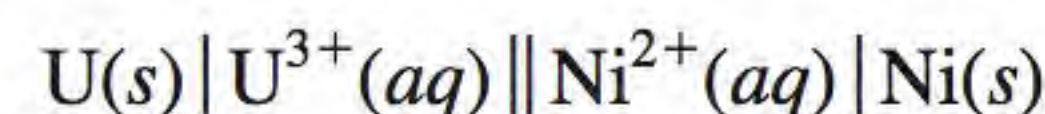
(a) $Ca(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + Cd(s)$
(b) $2Br^-(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Br_2(l) + Sn(s)$
(c) $2Ag(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow 2Ag^+(aq) + Ni(s)$
(d) $Cu^+(aq) + Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$

**18.17** Qual das espécies em cada par é o melhor agente oxidante em condições padrão? (a) $Br_2$ ou $Au^{3+}$, (b) $H_2$ ou $Ag^+$, (c) $Cd^{2+}$ ou $Cr^{3+}$, (d) $O_2$ em meio ácido ou $O_2$ em meio básico.

**18.18** Qual das espécies em cada par é o melhor agente redutor em condições padrão? (a) Na ou Li, (b) $H_2$ ou $I_2$, (c) $Fe^{2+}$ ou Ag, (d) $Br^-$ ou $Co^{2+}$.

**18.19** Considere a reação eletroquímica $Sn^{2+} + X \longrightarrow Sn + X^{2+}$. Dado que $E^\circ_{\text{célula}} = 0{,}14$ V, qual é o valor de $E^\circ$ para a semirreação $X^{2+}/X$?

**18.20** $E^\circ_{\text{célula}}$ da seguinte célula é 1,54 V a 25°C

$$U(s)\,|\,U^{3+}(aq)\,||\,Ni^{2+}(aq)\,|\,Ni(s)$$

Calcule o potencial padrão de reação para a semicélula $U^{3+}/U$.

## Espontaneidade das reações redox

### *Questões de revisão*

**18.21** Escreva as equações que relacionam $\Delta G^\circ$ e $K$ com a fem padrão de uma célula. Defina todos os termos.

**18.22** O valor de $E^\circ$ de uma reação de célula é positivo e o de outra reação de célula é negativo. Que reação de célula procederá para a formação de mais produtos no equilíbrio?

### *Problemas*

**18.23** Qual é a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C?

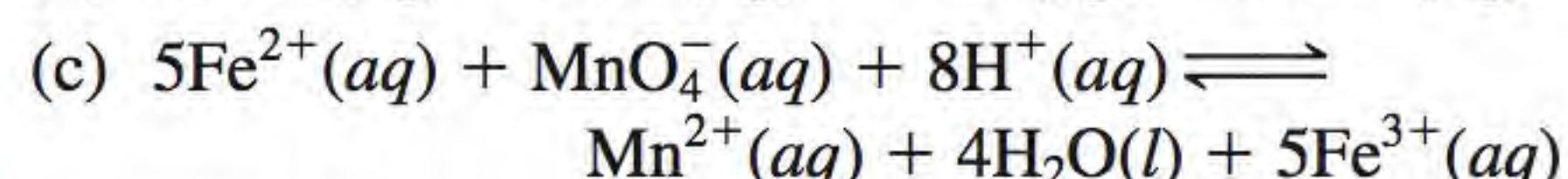
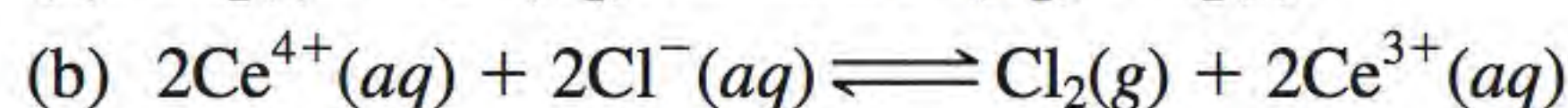
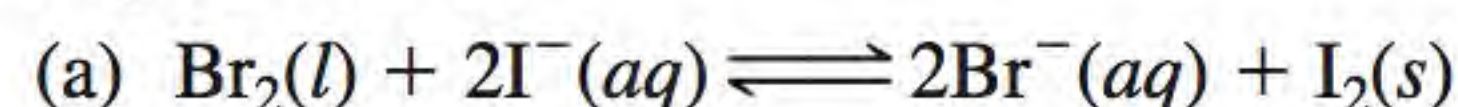
$$Mg(s) + Zn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + Zn(s)$$

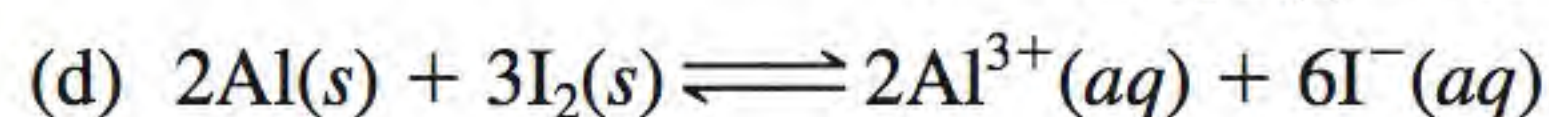
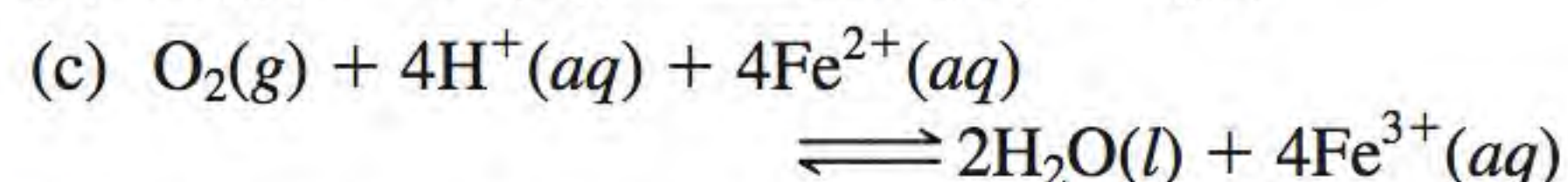
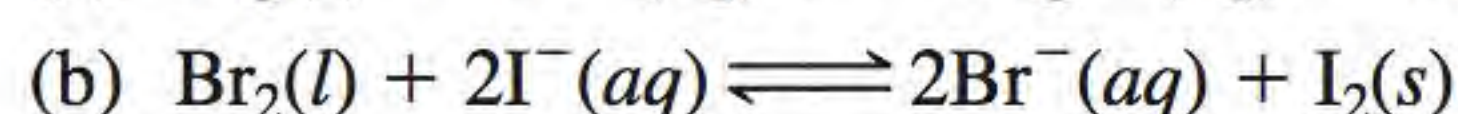
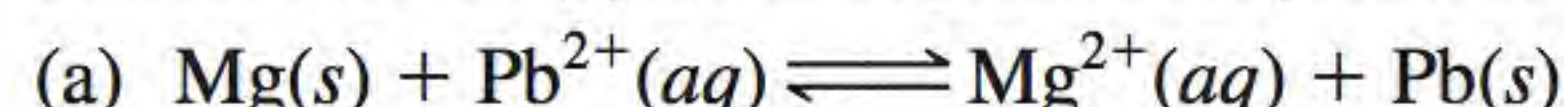
**18.24** A constante de equilíbrio para a reação

$$Sr(s) + Mg^{2+}(aq) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + Mg(s)$$

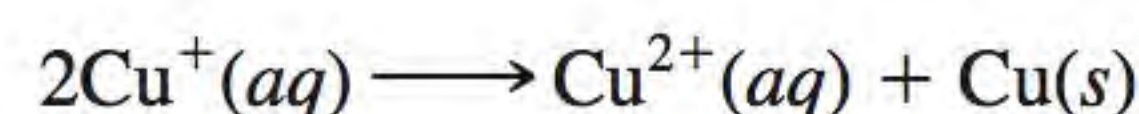
é $2{,}69 \times 10^{12}$ a 25°C. Calcule $E^\circ$ para a célula constituída pelas semicélulas $Sr/Sr^{2+}$ e $Mg/Mg^{2+}$.

**18.25** Use os potenciais padrão de redução para calcular as constantes de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 25°C.

(a) $Br_2(l) + 2I^-(aq) \rightleftharpoons 2Br^-(aq) + I_2(s)$
(b) $2Ce^{4+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2Ce^{3+}(aq)$
(c) $5Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) + 5Fe^{3+}(aq)$

**18.26** Calcule $\Delta G^\circ$ e $K_c$ para as seguintes reações a 25°C.

(a) $Mg(s) + Pb^{2+}(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + Pb(s)$
(b) $Br_2(l) + 2I^-(aq) \rightleftharpoons 2Br^-(aq) + I_2(s)$
(c) $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + 4Fe^{3+}(aq)$
(d) $2Al(s) + 3I_2(s) \rightleftharpoons 2Al^{3+}(aq) + 6I^-(aq)$

**18.27** Que reação espontânea ocorrerá em solução aquosa, em condições padrão, entre os íons $Ce^{4+}$, $Ce^{3+}$, $Fe^{3+}$ e $Fe^{2+}$? Calcule $\Delta G^\circ$ e $K_c$ para a reação.

**18.28** Dado que $E^\circ = 0{,}52$ V para a redução $Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$, calcule $E^\circ$, $\Delta G^\circ$ e $K$ para a seguinte reação a 25°C:

$$2Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

## Efeito da concentração na fem de uma célula

### *Questões de revisão*

**18.29** Escreva a equação de Nernst e explique todos os termos.

**18.30** Escreva a equação de Nernst para os seguintes processos a uma dada temperatura *T*.

(a) $Mg(s) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Sn(s)$

(b) $2Cr(s) + 3Pb^{2+}(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Pb(s)$

### Problemas

**18.31** Qual é o potencial a 25°C de uma célula constituída pelas semicélulas $Zn/Zn^{2+}$ e $Cu/Cu^{2+}$ em que $[Zn^{2+}] = 0{,}25\ M$ e $[Cu^{2+}] = 0{,}15\ M$?

**18.32** Calcule $E°$, $E$ e $\Delta G$ para as seguintes reações de célula.

(a) $Mg(s) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Sn(s)$
$[Mg^{2+}] = 0{,}045\ M$, $[Sn^{2+}] = 0{,}035\ M$

(b) $3Zn(s) + 2Cr^{3+}(aq) \longrightarrow 3Zn^{2+}(aq) + 2Cr(s)$
$[Cr^{3+}] = 0{,}010\ M$, $[Zn^{2+}] = 0{,}0085\ M$

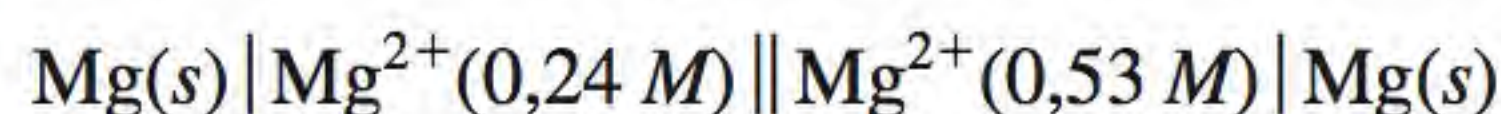
**18.33** Calcule o potencial padrão da célula constituída pela semicélula $Zn/Zn^{2+}$ e pelo EPH. Qual será a fem da célula se $[Zn^{2+}] = 0{,}45\ M$, $P_{H_2} = 2{,}0$ atm e $[H^+] = 1{,}8\ M$?

**18.34** Qual é a fem de uma célula constituída pelas semicélulas $Pb^{2+}$ /Pb e $Pt/H^+/\ H_2$ se $[Pb^{2+}] = 0{,}10\ M$, $[H^+] = 0{,}050\ M$ e $P_{H_2} = 1{,}0$ atm?

**18.35** Referindo-se à Figura 18.1, calcule o valor da razão $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$ a partir do qual a seguinte reação se torna espontânea a 25°C:

$$Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$$

**18.36** Calcule a fem da seguinte célula de concentração:

$$Mg(s)\,|\,Mg^{2+}(0{,}24\ M)\,\|\,Mg^{2+}(0{,}53\ M)\,|\,Mg(s)$$

## Baterias e células a combustível

### *Questões de revisão*

**18.37** Explique as diferenças entre uma célula galvânica primária, que não é recarregável, e uma bateria (por exemplo, uma bateria de chumbo), que é recarregável.

**18.38** No contexto da produção de energia elétrica, discuta as vantagens e desvantagens das células a combustível em relação às usinas convencionais.

### Problemas

**18.39** A célula a combustível hidrogênio-oxigênio foi descrita na Seção 18.6. (a) Qual é o volume de $H_2(g)$, armazenado à temperatura de 25°C e à pressão de 155 atm, necessário para fazer funcionar durante 3,0 h um motor elétrico que consome uma corrente de 8,5 A? (b) Que volume (litros) de ar a 25°C e 1,00 atm terá de passar por minuto na célula para fazer o motor funcionar? Considere que o ar contém 20% em volume de $O_2$ e que este é totalmente consumido na célula. Os outros componentes do ar não afetam as reações da célula a combustível. Considere que o gás tem comportamento ideal.

**18.40** Calcule a fem padrão da célula a combustível de propano discutida na página 838, sabendo que $\Delta G_f^\circ$ é $-23{,}5$ kJ/mol para o propano.

## Corrosão

### *Questões de revisão*

**18.41** As peças de aço, incluindo porcas e parafusos, são muitas vezes revestidas com uma camada fina de cádmio. Explique a função deste revestimento.

**18.42** O "ferro galvanizado" é uma folha de aço revestida com zinco; as latas de "estanho" são feitas de folhas de aço revestidas com estanho. Discuta as funções destes revestimentos e a eletroquímica das reações de corrosão que ocorrerão se houver contato de um eletrólito com a superfície riscada de uma folha de ferro galvanizado ou de uma lata de estanho.

**18.43** A prata manchada contém $Ag_2S$. As manchas podem ser eliminadas ao colocar a peça de prata em um recipiente de alumínio contendo um eletrólito inerte, como o NaCl. Explique o princípio eletroquímico deste procedimento. [O potencial padrão de redução para reação de semicélula $Ag_2S(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + S^{2-}(aq)$ é $-0{,}71$ V.]

**18.44** Como a tendência do ferro para enferrujar depende do pH da solução?

## Eletrólise

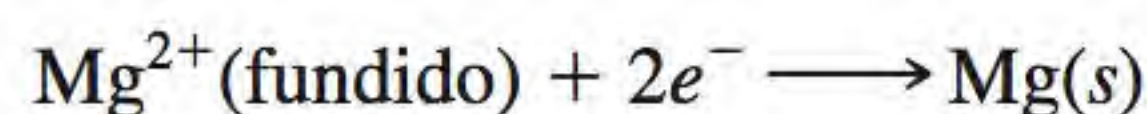
### *Questões de revisão*

**18.45** Qual é a diferença entre uma célula galvânica (por exemplo, a célula de Daniell) e uma célula eletrolítica?

**18.46** Descreva a eletrólise de uma solução aquosa de $KNO_3$.

### Problemas

**18.47** A semirreação que ocorre em um eletrodo é

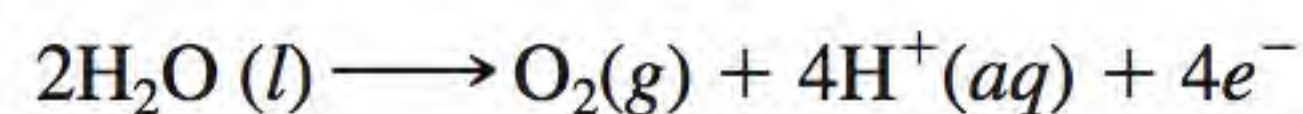
$$Mg^{2+}(\text{fundido}) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$$

Calcule a massa de magnésio (em gramas) que pode ser produzida ao passar 1,00 *F* pelo eletrodo.

**18.48** Considere a eletrólise do cloreto de bário fundido, $BaCl_2$. (a) Escreva as semirreações em cada eletrodo. (b) Quantos gramas de bário metálico podem ser produzidos ao passar na célula 0,50 A durante 30 minutos?

**18.49** Considerando apenas os custos da eletricidade, seria mais barato produzir por eletrólise uma tonelada de sódio ou uma tonelada de alumínio?

**18.50** Se os custos da eletricidade para produzir magnésio pela eletrólise do cloreto de magnésio fundido forem $155 por tonelada de metal, qual será o custo (em dólares) da eletricidade necessária para produzir (a) 10,0 toneladas de alumínio, (b) 30,0 toneladas de sódio, (c) 50,0 toneladas de cálcio?

**18.51** Uma das semirreações na eletrólise da água é

$$2H_2O\ (l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$$

Se 0,076 L de $O_2$ foi recolhido a 25°C e a 755 mmHg, quantos mols de elétrons tiveram de passar pela solução?

**18.52** Quantos mols de elétrons são necessários para produzir (a) 0,84 L de $O_2$ a 1 atm e 25°C a partir de uma solução aquosa de $H_2SO_4$; (b) 1,50 L de $Cl_2$ a 750 mmHg e 20°C a partir de NaCl fundido; (c) 6,0 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido?

**18.53** Calcule as quantidades de Cu e $Br_2$ produzidas em eletrodos inertes ao passar uma corrente de 4,50 A por uma solução de $CuBr_2$ durante 1,0 h.

**18.54** Na eletrólise de uma solução aquosa de $AgNO_3$, 0,67 g de Ag é depositado ao fim de um certo período de tempo. (a) Escreva a semirreação para a redução de $Ag^+$. (b) Qual é a semirreação de oxidação provável? (c) Calcule a quantidade de eletricidade usada, em coulombs.

**18.55** Uma corrente estacionária foi passada pelo $CoSO_4$ fundido até 2,35 g de Co metálico serem produzidos. Calcule a quantidade de eletricidade usada em coulombs.

**18.56** Uma corrente elétrica constante passa durante 3,75 h por duas células eletrolíticas ligadas em série. Uma delas contém uma solução de $AgNO_3$ e a outra uma solução de $CuCl_2$. Durante esse período, depositaram-se 2,00 g de prata na primeira célula. (a) Quantos gramas de cobre se depositaram na segunda célula? (b) Qual é a intensidade da corrente em amperes?

**18.57** Qual é a produção horária de cloro gasoso (em kg) de uma célula eletrolítica que usa o eletrólito aquoso NaCl e uma corrente de $1,500 \times 10^3$ A? A eficiência do ânodo para a oxidação de $Cl^-$ é 93,0%.

**18.58** A cromagem é aplicada por eletrólise a objetos suspensos em uma solução de dicromato de acordo com a seguinte semirreação (não balanceada):

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + e^- + H^+(aq) \longrightarrow Cr(s) + H_2O(l)$$

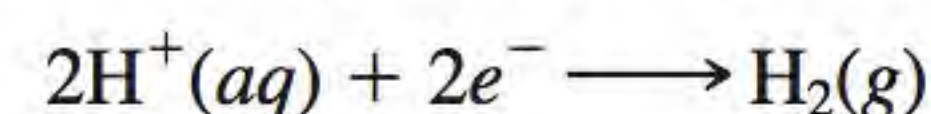
Quanto tempo (em horas) levaria para aplicar uma cromagem com a espessura de $1,0 \times 10^{-2}$ mm a um pára-choques de um automóvel com a área de 0,25 $m^2$ em uma célula eletrolítica usando uma corrente de 25,0 A? (A densidade do crômio é 7,19 g/$cm^3$.)

**18.59** A quantidade de 0,369 g de cobre foi depositada pela passagem de uma corrente de 0,750 A durante 25,0 min por uma solução de $CuSO_4$. A partir desta informação, calcule a massa molar do cobre.

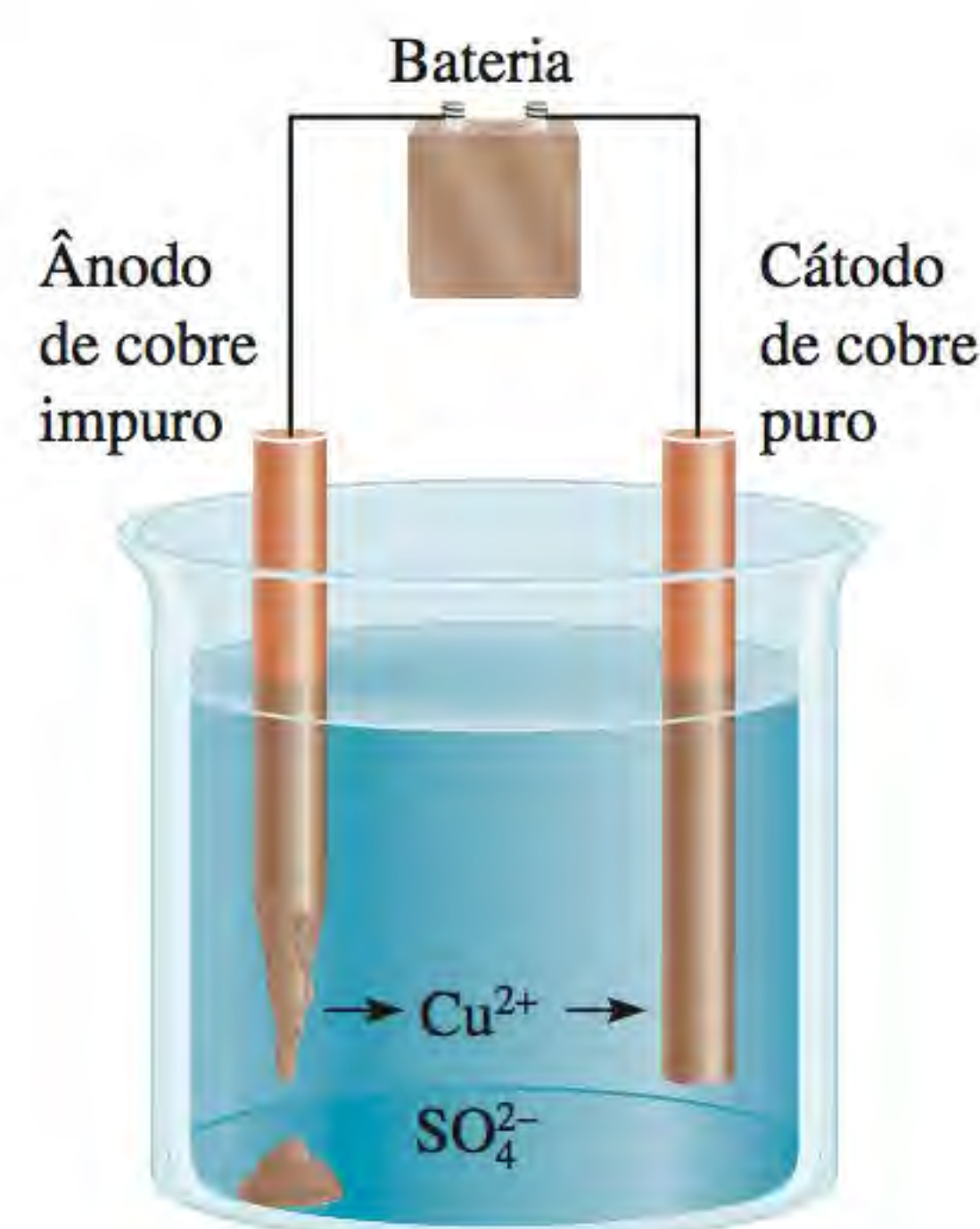
**18.60** A partir de uma solução de $CuSO_4$, uma quantidade de 0,300 g de cobre foi depositada pela passagem de uma corrente de 3,00 A durante 304 s. Calcule o valor da constante de Faraday.

**18.61** Em uma dada experiência de eletrólise, ocorreu a deposição de 1,44 g de Ag em uma célula (contendo uma solução aquosa de $AgNO_3$), ao passo que 0,120 g de um metal X desconhecido foi depositado em outra célula (contendo uma solução aquosa de $XCl_3$) em série com a célula anterior. Calcule a massa molar de X.

**18.62** Uma das semirreações na eletrólise da água é

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Se 0,845 L de $H_2$ foi recolhido a 25°C e 782 mmHg, quantos mols de elétrons tiveram de passar pela solução?

**18.63** Passa por três células eletrolíticas uma corrente estável de 10,0 A durante 10,0 min. Calcule a massa dos metais formados se as soluções forem 0,10 *M* $AgNO_3$, 0,10 *M* $Cu(NO_3)_2$ e 0,10 *M* $Au(NO_3)_3$.

**18.64** Na indústria, o cobre metálico pode ser purificado eletroliticamente de acordo com o seguinte tratamento. O ânodo é constituído por um eletrodo impuro de Cu e o cátodo por um eletrodo de Cu puro. Os eletrodos estão submersos em uma solução de $CuSO_4$. (a) Escreva as reações de semicélula nos eletrodos. (b) Calcule a massa (em g) do Cu purificado depois de passar uma corrente de 20 A durante 10 h. (c) Explque por que as impurezas, como Zn, Fe, Au e Ag, não são depositadas nos eletrodos.



## Problemas adicionais

**18.65** Uma célula de Daniell consiste em um eletrodo de zinco mergulhado em uma solução 1,00 L de $ZnSO_4$ 1,00 *M* e um eletrodo mergulhado em uma solução de Cu em uma solução em 1,00 L de $CuSO_4$ 1,00 *M* a 25°C. É recolhida da célula uma corrente estável de 10,0 A. Calcule $E_{\text{célula}}$ depois de 1,00 h. Pressuponha que os volumes permanecem constantes.

**18.66** Foi construída uma célula de concentração com eletrodos de Cu em duas soluções de $CuSO_4$, A e B. A 25°C, as pressões osmóticas das duas soluções são 48,9 atm e 4,89 atm, respectivamente. Calcule $E_{\text{célula}}$ pressupondo que não há formação de pares iônicos.

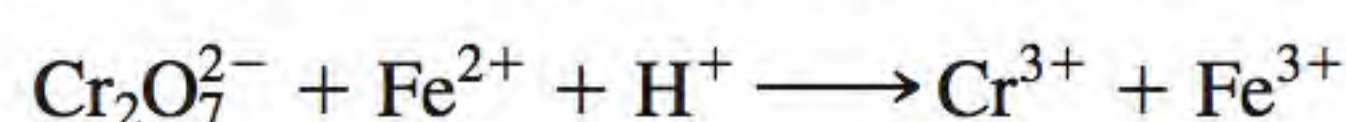
**18.67** Para cada uma das seguintes reações redox, (i) escreva as semirreações; (ii) escreva a reação global balanceada; (iii) determine a direção segundo a qual a reação ocorrerá espontaneamente em condições padrão:

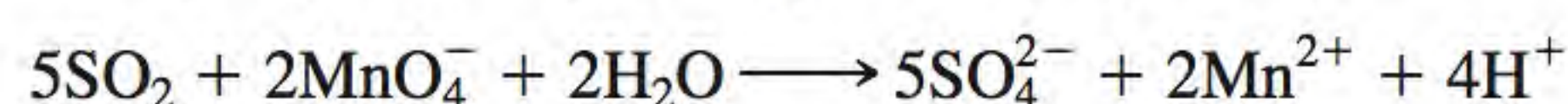
(a) $H_2(g) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Ni(s)$

(b) $MnO_4^-(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Cl_2(g)$ (em solução ácida)

(c) $Cr(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Zn(s)$

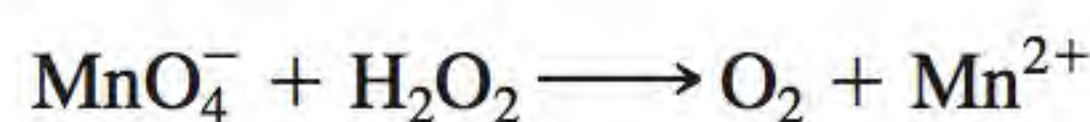
**18.68** A oxidação de 25,0 mL de uma solução contendo $Fe^{2+}$ requer 26,0 mL de uma solução ácida de $K_2Cr_2O_7$ 0,0250 *M*. Faça o balanceamento da seguinte equação e calcule a concentração molar de $Fe^{2+}$:

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

**18.69** O $SO_2$ presente no ar é um dos principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida. A concentração de $SO_2$ pode ser determinada por uma titulação com uma solução padrão de permanganato da seguinte forma:

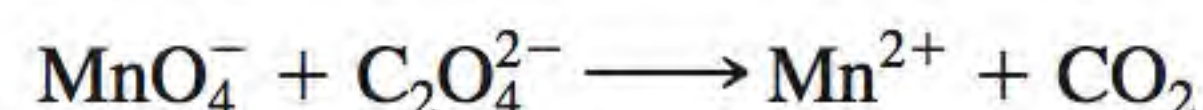
$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcule a quantidade, em gramas, de $SO_2$ em uma amostra de ar, sabendo que foram usados na titulação 7,37 mL de uma solução de $KMnO_4$ 0,00800 *M*.

**18.70** Uma amostra de um minério de ferro, com o peso de 0,2792 g, foi dissolvida em um excesso de solução ácida diluída. Todo o ferro inicialmente foi convertido em íons Fe(II). Foram necessários 23,30 mL de uma solução de $KMnO_4$ 0,0194 *M* para oxidar os íons Fe(II) a Fe(III). Calcule a porcentagem em massa de ferro no minério.

**18.71** A concentração de uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser convenientemente determinada por titulação com uma solução padrão de permanganato de potássio em meio ácido de acordo com a seguinte equação não balanceada:

$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + Mn^{2+}$$

(a) Faça o balanceamento dessa equação. (b) Se para oxidar completamente 25,00 mL de uma solução de $H_2O_2$ são necessários 36,44 mL de uma solução de $KMnO_4$ 0,01652 *M*, calcule a molaridade da solução de $H_2O_2$.

**18.72** O ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente em muitas plantas e vegetais. (a) Faça o balanceamento da seguinte equação em solução ácida:

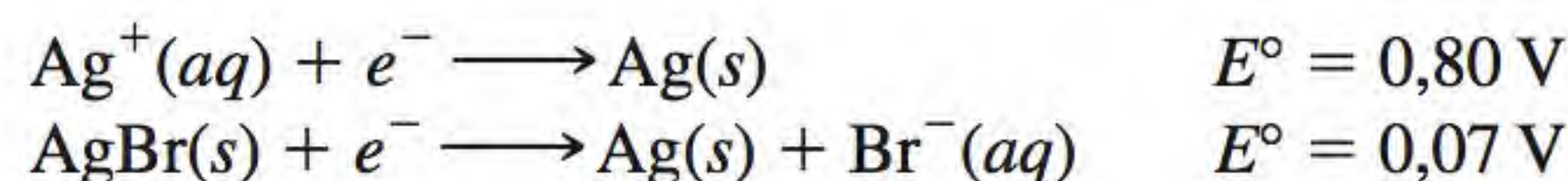
$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

(b) Se uma amostra com 1,00 g de $H_2C_2O_4$ requer 24,0 mL de uma solução de $KMnO_4$ 0,0100 *M* para atingir o ponto de equivalência, qual é a porcentagem em massa de $H_2C_2O_4$ na amostra?

**18.73** Estabeleça se a reação da célula é espontânea, não espontânea ou se está em equilíbrio.

| *E* | $\Delta G$ | Reação de célula |
|---|---|---|
| $> 0$ | | |
| | $> 0$ | |
| $= 0$ | | |

**18.74** O oxalato de cálcio ($CaC_2O_4$) é insolúvel em água. Esta propriedade é usada para determinar a quantidade de íons $Ca^{2+}$ no sangue. O oxalato de cálcio isolado do sangue é dissolvido em um ácido e titulado com uma solução padrão de $KMnO_4$ conforme descrito no Problema 18.72. Para titular o oxalato de cálcio isolado de uma amostra de 10,0 mL de sangue, foram necessários 24,2 mL de $KMnO_4$ $9{,}56 \times 10^{-4}$ *M*. Calcule o número de miligramas de cálcio por mililitro de sangue.

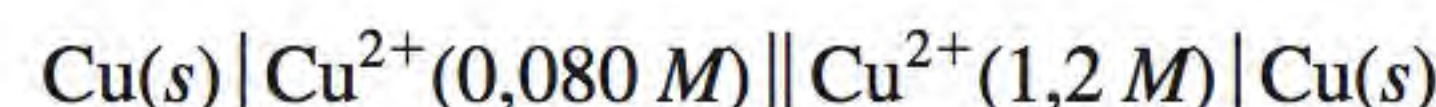
**18.75** A partir das seguintes informações, calcule o produto de solubilidade do AgBr:

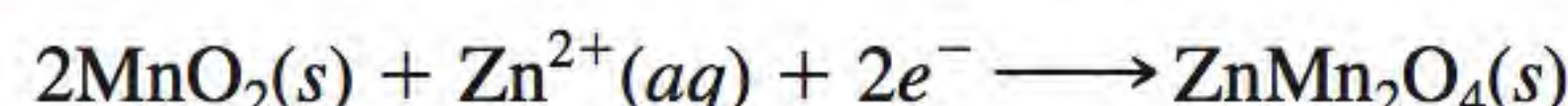
$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = 0{,}80\ V$$
$$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(aq) \qquad E° = 0{,}07\ V$$

**18.76** Considere a célula galvânica constituída por EPH e por uma semicélula em que ocorre a reação $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$. (a) Calcule o potencial padrão da célula. (b) Qual é a reação espontânea da célula nas condições padrão? Calcule o potencial da célula quando $[H^+]$ no eletrodo de hidrogênio for (i) $1{,}0 \times 10^{-2}$ *M* e (ii) $1{,}0 \times 10^{-5}$ *M*, com todos os outros reagentes permanecendo em condições padrão. (d) Com base nesta configuração de célula, sugira uma constituição adequada para um medidor de pH.

**18.77** Uma célula galvânica é constituída por um eletrodo de prata mergulhado em 346 mL de uma solução de $AgNO_3$ 0,100 *M* e um eletrodo de magnésio mergulhado em 288 mL de uma solução de $Mg(NO_3)_2$ 0,100 *M*. (a) Calcule *E* para a célula a 25°C. (b) A célula funciona até 1,20 g de prata se depositar sobre o eletrodo de prata. Calcule *E* para a célula nesta fase de funcionamento.

**18.78** Explique por que o cloro gasoso pode ser preparado pela eletrólise de uma solução aquosa de NaCl, mas não é possível preparar o flúor gasoso pela eletrólise de uma solução aquosa de NaF.

**18.79** Calcule a fem da seguinte célula de concentração a 25°C:

$$Cu(s)\,|\,Cu^{2+}(0{,}080\ M)\,\|\,Cu^{2+}(1{,}2\ M)\,|\,Cu(s)$$

**18.80** A reação catódica da pilha de Leclanché é dada por

$$2MnO_2(s) + Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow ZnMn_2O_4(s)$$

Se uma pilha de Leclanché produzir uma corrente de 0,0050 A, calcule o número de horas que este fornecimento de corrente durará se existirem inicialmente 4,0 g de $MnO_2$ na célula. Considere que os íons $Zn^{2+}$ se encontram em excesso.

**18.81** Suponha que você tenha que verificar experimentalmente as reações de eletrodo referidas no Exemplo 18.8. Além do equipamento e da solução, são dados dois pedaços de papel de tornassol, um azul e um vermelho. Descreva os passos que você seguiria nessa experiência.

**18.82** Durante muitos anos, não se sabia ao certo se o mercúrio(I) existia em solução na forma $Hg^{+}$ ou na forma $Hg_2^{2+}$. Para distinguir entre as duas possibilidades, poderia ser montado o seguinte sistema:

$$Hg(l)\,|\,\text{solução A}\,\|\,\text{solução B}\,|\,Hg(l)$$

em que a solução A contém 0,263 g de nitrato de mercúrio(I) por litro e a solução B contém 2,63 g de nitrato de mercúrio(I) por litro. Se a fem medida para essa célula a 18°C for 0,0289 V, o que você pode concluir em relação à natureza dos íons mercúrio(I)?

**18.83** Uma solução aquosa de KI, à qual se adicionaram umas gotas de fenolftaleína, é eletrolisada usando uma montagem semelhante à mostrada na figura:

Descreva o que você observaria no ânodo e no cátodo. (*Sugestão:* o iodo molecular é apenas ligeiramente solúvel em água mas, na presença de íons $I^-$, forma íons $I_3^-$ de cor castanha. Ver Problema 12.102.)

**18.84** Um pedaço de magnésio metálico, pesando 1,56 g, é mergulhado em 100,0 mL de $AgNO_3$ 0,100 *M* a 25°C. Calcule $[Mg^{2+}]$ e $[Ag^{+}]$ em equilíbrio na solução. Qual é a massa de magnésio perdida? O volume permanece constante.

**18.85** Descreva uma experiência que permita determinar o cátodo e o ânodo em uma célula galvânica com eletrodos de cobre e zinco.

**18.86** Uma solução ácida foi eletrolisada usando eletrodos de cobre. A passagem de uma corrente constante de 1,18 A durante $1{,}52 \times 10^3$ s provocou uma perda de massa do ânodo de 0,584 g. (a) Qual é o gás produzido no cátodo e qual é o seu volume nas CPTP? (b) Sabendo que a carga do elétron é $1{,}6022 \times 10^{-19}$ C, calcule o número de Avogadro. Considere que o cobre é oxidado a íons $Cu^{2+}$.

**18.87** Em uma dada experiência de eletrólise envolvendo íons $Al^{3+}$, foram recuperados 60,2 g de Al tendo-se usado uma corrente de 0,352 A. Quantos minutos durou a eletrólise?

**18.88** Considere a oxidação da amônia:

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$$

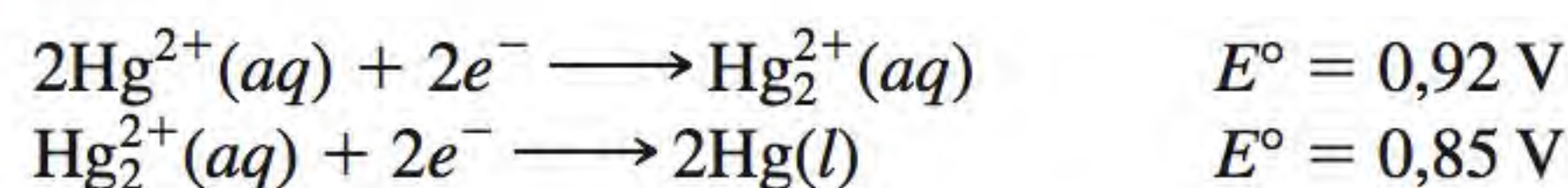
(a) Calcule $\Delta G°$ para a reação. (b) Se esta reação fosse usada em uma célula a combustível, qual seria o potencial padrão da célula?

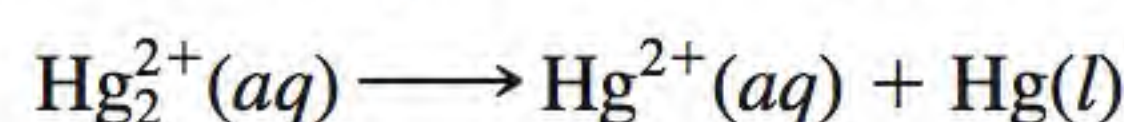
**18.89** Quando uma solução aquosa contendo sal de ouro(III) é eletrolisada, deposita-se ouro metálico no cátodo e é gerado oxigênio gasoso no ânodo. (a) Se 9,26 g de Au forem depositados no cátodo, calcule o volume (em litros) de $O_2$ gerado a 23°C e 747 mmHg. (b) Qual é a corrente utilizada se o processo eletrolítico tiver durado 2,00 h?

**18.90** Em uma experiência de eletrólise, um estudante passou a mesma quantidade de eletricidade por duas células eletrolíticas contendo, respectivamente, sais de prata e sais de ouro. Ao fim de um certo intervalo de tempo, ele verificou que haviam se depositado nos cátodos 2,64 g de Ag e 1,61 g de Au. Qual é o estado de oxidação do ouro no respectivo sal?

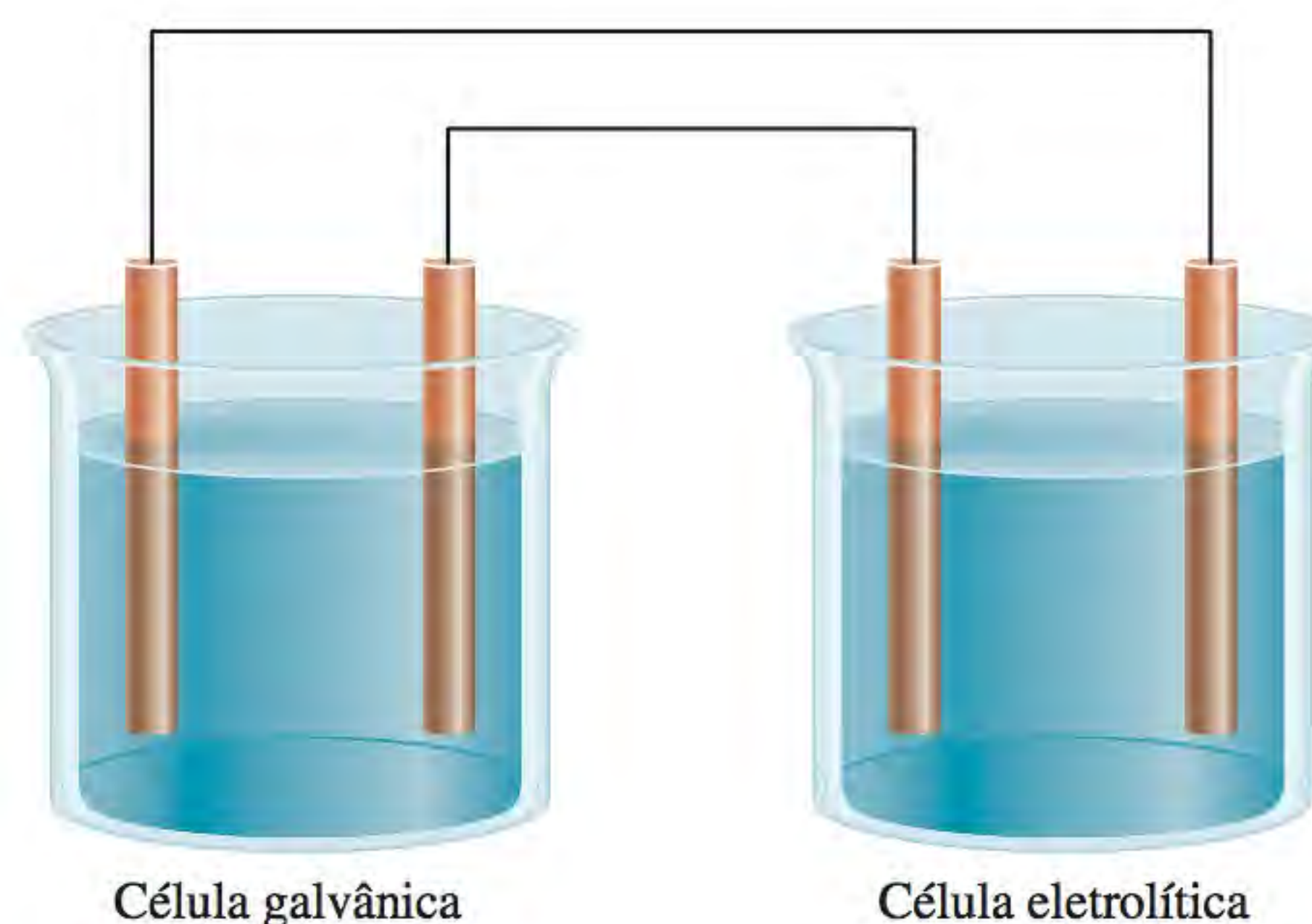
**18.91** As pessoas que vivem em regiões de clima frio, onde existe muita neve, são aconselhadas a não aquecer as suas garagens no inverno. Qual é o fundamento eletroquímico desta recomendação?

**18.92** Dado que

$$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) \qquad E° = 0{,}92\text{ V}$$
$$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) \qquad E° = 0{,}85\text{ V}$$

calcule $\Delta G°$ e $K$ para o seguinte processo a 25°C:

$$Hg_2^{2+}(aq) \longrightarrow Hg^{2+}(aq) + Hg(l)$$

(A reação anterior é um exemplo de uma *reação de desproporcionamento* na qual um elemento em um dado estado de oxidação é simultaneamente oxidado e reduzido.)

**18.93** Pode-se construir uma célula galvânica com $E°_{\text{célula}} =$ 0,30 V usando um eletrodo de Fe em uma solução de $Fe(NO_3)_2$ 1,0 *M*, ou com um eletrodo de Sn em uma solução de $Sn(NO_3)_2$ 1,0 *M*, ou um eletrodo de Cr em uma solução de $Cr(NO_3)_3$ 1,0 *M*, mesmo que $Sn^{2+}/Sn$ e $Cr^{3+}/Cr$ tenham potenciais diferentes de redução. Justifique.

**18.94** Apresenta-se a seguir uma célula galvânica ligada a uma célula eletrolítica. Rotule os eletrodos (ânodos e cátodos) e mostre o movimento dos elétrons nos fios condutores e dos cátions e ânions na solução. Para simplificar, não foi representada a ponte salina da célula galvânica.

Célula galvânica    Célula eletrolítica

**18.95** O flúor ($F_2$) é obtido pela eletrólise do fluoreto de hidrogênio (HF) líquido contendo fluoreto de potássio (KF). (a) Escreva as reações de semicélula e a reação global para o processo. (b) Qual é a função do KF? (c) Calcule o volume de $F_2$ (em litros) recolhido a 24,0°C e 1,2 atm após eletrólise da solução durante 15 h com uma corrente de 502 A.

**18.96** Foi eletrolisada uma solução de NaCl de 300 mL durante 6,00 min. Se o pH da solução final for de 12,24, calcule a corrente média utilizada.

**18.97** A purificação industrial do cobre é feita por eletrólise. O cobre impuro funciona como ânodo e o cátodo é de cobre puro. Os eletrodos são mergulhados em uma solução de $CuSO_4$. Durante a eletrólise, o cobre do ânodo passa para a solução na forma de $Cu^{2+}$, enquanto os íons $Cu^{2+}$são reduzidos no cátodo. (a) Escreva as reações de semicélula e a reação global para o processo eletrolítico. (b) Suponha que o ânodo estava contaminado com Zn e Ag. Explique o que acontece com estas impurezas na eletrólise. (c) Quantas horas seriam necessárias para obter 1,00 kg de Cu com uma corrente de 18,9 A?

**18.98** Uma solução aquosa de um sal de platina é eletrolisada ao passar uma corrente de 2,50 A durante 2,00 h. Como resultado, formam-se no cátodo 9,09 g de Pt metálica. Calcule a carga dos íons platina nesta solução.

**18.99** Considere uma célula galvânica constituída por um eletrodo de magnésio em contato com uma solução de $Mg(NO_3)_2$ 1,0 *M* e um eletrodo de cádmio em contato com uma solução de $Cd(NO_3)_2$ 1,0 *M*. Calcule $E°$ para a célula e faça um diagrama indicando o cátodo, o ânodo e a direção do fluxo de elétrons.

**18.100** Uma corrente de 6,00 A passa durante 3,40 h por uma célula eletrolítica contendo ácido sulfúrico diluído. Se o volume de $O_2$ gerado no ânodo for 4,26 L (a CPTP), calcule a carga (em coulombs) do elétron.

**18.101** O ouro não se dissolve em ácido nítrico concentrado nem em ácido clorídrico concentrado. Contudo, este metal dissolve-se em uma mistura de ácidos (uma parte de $HNO_3$ para três partes de HCl em volume), chamada *água régia*. (a) Escreva a equação balanceada para esta reação. (*Sugestão:* entre os produtos estão $HAuCl_4$ e $NO_2$.) (b) Qual é a função do HCl?

**18.102** Explique por que as células galvânicas mais úteis dão potenciais entre 1,5 e 2,5 V. Quais são as perspectivas de desenvolvimento de células gâlvanicas que deem potenciais de 5 V ou superiores?

**18.103** O quadro apresentado a seguir mostra os potenciais padrão de redução de várias semirreações:

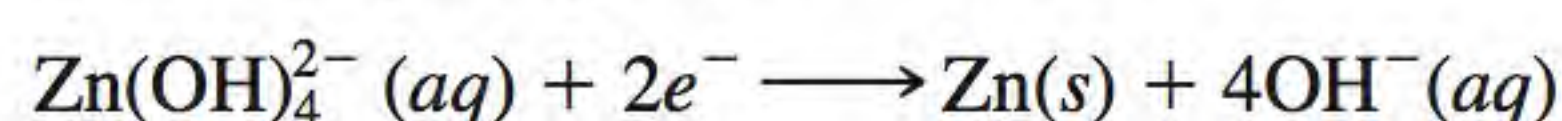
| Semirreações | $E°$(V) |
|---|---|
| $A^{2+} + 2e^- \longrightarrow A$ | −1,46 |
| $B_2 + 2e^- \longrightarrow 2B^-$ | 0,33 |
| $C^{3+} + 3e^- \longrightarrow C$ | 1,13 |
| $D^+ + e^- \longrightarrow D$ | −0,87 |

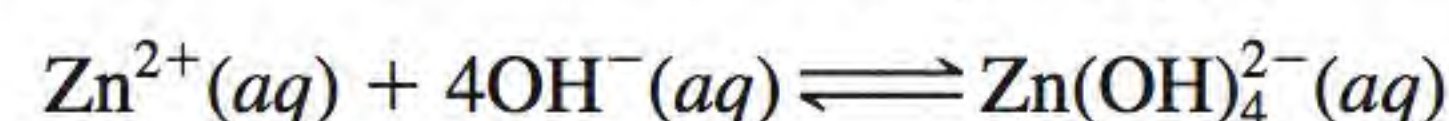
(a) Qual é o agente oxidante mais forte e qual é o agente redutor mais fraco? (b) Que substâncias podem ser oxidadas por $B_2$? (c) Que substâncias podem ser reduzidas por $B^-$? (d) Escreva a equação global para uma célula que produza uma voltagem de 2,59 V sob condições padrão.

**18.104** Considere uma célula de concentração constituída pelos dois compartimentos a seguir: $Cl_2$(0,20 atm)|$Cl^-$(1,0 *M*) e $Cl^-$(2,0 atm)|$Cl^-$(1,0 *M*). Utilizou-se platina como eletrodos inertes. Faça o diagrama da célula e calcule sua fem a 25°C.

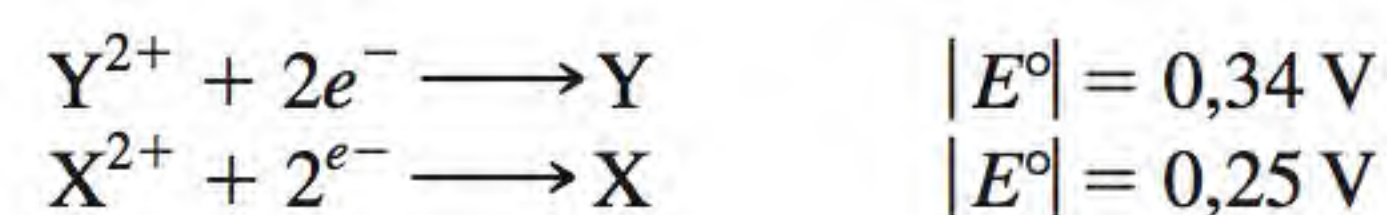
**18.105** Uma haste de prata e o EPH são mergulhados em uma solução saturada de oxalato de prata, $Ag_2C_2O_4$, a 25°C. A diferença de potencial medida entre a haste e o EPH é de 0,589 V, sendo a haste positiva. Calcule a constante do produto de solubilidade do oxalato de prata.

**18.106** O zinco é um metal anfótero; isto é, ele reage quer com ácidos, quer com bases. O potencial padrão de redução para a reação seguinte é −1,36 V

$$Zn(OH)_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4OH^-(aq)$$

Calcule a constante de formação ($K_f$) para a reação

$$Zn^{2+}(aq) + 4OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq)$$

**18.107** Use os dados da Tabela 18.1 para determinar se o peróxido de hidrogênio sofrerá ou não desproporcionamento em meio ácido: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$.

**18.108** Os valores absolutos dos potenciais de redução padrão de dois metais X eY são

$$Y^{2+} + 2e^- \longrightarrow Y \qquad |E°| = 0,34\ V$$
$$X^{2+} + 2^{e-} \longrightarrow X \qquad |E°| = 0,25\ V$$

onde a notação || significa que apenas se indica a grandeza (mas não o sinal) de $E°$. Quando as semicélulas X e Y estão ligadas, os elétrons fluem de X para Y. Quando X é ligado ao EPH, os elétrons fluem de X para o EPH. (a) Quais são os sinais de $E°$ para as duas semirreações? (b) Qual é o valor da fem padrão para uma célula constituída por X e Y?

**18.109** Uma célula galvânica foi construída do seguinte modo. Uma semicélula é constituída por um fio de platina mergulhado em uma solução 1,0 *M* em $Sn^{2+}$ e 1,0 *M* em $Sn^{4+}$; a outra semicélula tem uma haste de tálio imersa em uma solução 1,0 *M* de $Tl^+$. (a) Escreva as reações de semicélula e a reação global. (b) Qual é a constante de equilíbrio a 25°C? Qual seria o potencial da célula se a concentração de $Tl^+$ aumentasse 10 vezes? ($E°_{Tl^+/Tl} = -0,34$ V.)

**18.110** Dado o potencial padrão de redução para o $Au^{3+}$ apresentado na Tabela 18.1 e

$$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = 1,69\ V$$

responda as seguintes perguntas. (a) Por que o ouro não mancha ao ar? (b) A seguinte desproporcionamento ocorrerá espontaneamente?

$$3Au^+(aq) \longrightarrow Au^{3+}(aq) + 2Au(s)$$

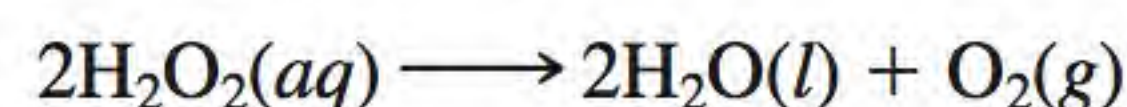
(c) Preveja a reação que ocorre entre o ouro e o flúor gasoso.

**18.111** A ingestão de uma quantidade de mercúrio muito pequena não é considerada uma situação muito perigosa. Esta afirmação ainda seria válida se o suco gástrico no nosso estômago fosse essencialmente de ácido nítrico em vez de ser de ácido clorídrico?

**18.112** Quando 25,0 mL de uma solução contendo os íons $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ é titulada com 23,0 mL de uma solução de $KMnO_4$ 0,0200 *M* (em ácido sulfúrico diluído), todos os íons $Fe^{2+}$ são oxidados a íons $Fe^{3+}$. Em seguida, a solução é tratada com Zn metálico para converter todos os íons $Fe^{3+}$ em íons $Fe^{2+}$. Por fim, 40 mL da mesma solução de $KMnO_4$ são adicionados à solução de modo a oxidar os íons $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$. Calcule a concentração molar dos íons $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ na solução original.

**18.113** Considere a célula de Daniell apresentada na Figura 18.1. Quando visualizado exteriormente, o ânodo parece negativo, e o cátodo, positivo (os elétrons fluem do ânodo para o cátodo). Contudo, na solução, os ânions movem-se na direção do ânodo, o que significa que ele deve mostrar-se positivo aos ânions. Uma vez que o ânodo não pode ser simultaneamente negativo e positivo, dê uma explicação para esta situação aparentemente contraditória.

**18.114** Use os dados da Tabela 18.1 para demonstrar que a decomposição de $H_2O_2$ (uma reação de desproporcionamento) é espontânea a 25°C:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

**18.115** Considere duas células eletrolíticas A e B. A célula A contém uma solução 0,20 *M* $CoSO_4$ e eletrodos de platina. A célula B difere da célula A apenas na utilização de cobalto metálico como eletrodos. Em cada caso, uma corrente de 0,20 A flui pelas células durante 1,0 h. (a) Escreva as equações das reações da semicélula e da reação global para estas células. (b) Calcule os produtos formados (em gramas) no ânodo e no cátodo em cada caso.

**18.116** Uma célula galvânica contém um eletrodo de Mg em uma solução 1 *M* $Mg(NO_3)_2$ e outro eletrodo de metal X em uma solução 1 *M* $X(NO_3)_2$. São listados a seguir os valores $E^\circ_{célula}$ de quatro dessas células galvânicas. Em cada caso, identifique X na Tabela 18.1. (a) $E^\circ_{célula}$ = 2,12 V, (b) $E^\circ_{célula}$ = 2,24 V, (c) $E^\circ_{célula}$ = 1,61 V, (d) $E^\circ_{célula}$ = 1,93 V.

**18.117** Durante um determinado período de tempo, a concentração de ácido sulfúrico em uma bateria de chumbo de um automóvel diminui de 38,0% em massa (densidade = 1,29 g/mL) para 26,0% em massa (1,19 g/mL). Admita que o volume de ácido se mantém constante, igual a 724 mL. (a) Calcule a carga total em coulombs fornecida pela bateria. (b) Quantas horas serão necessárias para recarregar a bateria até que a concentração de ácido sulfúrico atinja o valor inicial usando uma corrente de 22,4 amperes?

**18.118** Considere uma célula de Daniell funcionando em condições diferentes das condições padrão. Admita que a reação da célula é multiplicada por 2. Qual é o efeito disso nas seguintes quantidades na equação de Nernst? (a) *E*, (b) $E^\circ$, (c) *Q*, (d) ln *Q* e (e) *n*?

**18.119** Foi construída uma célula eletrolítica semelhante à da Figura 18.18, com a exceção de se ter utilizado 0,1 *M* $MgCl_2(aq)$ como solução eletrolítica. Sob estas condições, um gás claro se formou em um eletrodo e um gás verde muito claro surgiu no outro eletrodo em volumes mais ou menos iguais. (a) Quais foram os gases formados nestes eletrodos? (b) Escreva semirreações balanceadas para cada um dos eletrodos. Justifique quaisquer desvios dos resultados normalmente esperados.

**18.120** Comente se o $F_2$ se tornará um agente oxidante mais forte com o aumento da concentração em $H^+$.

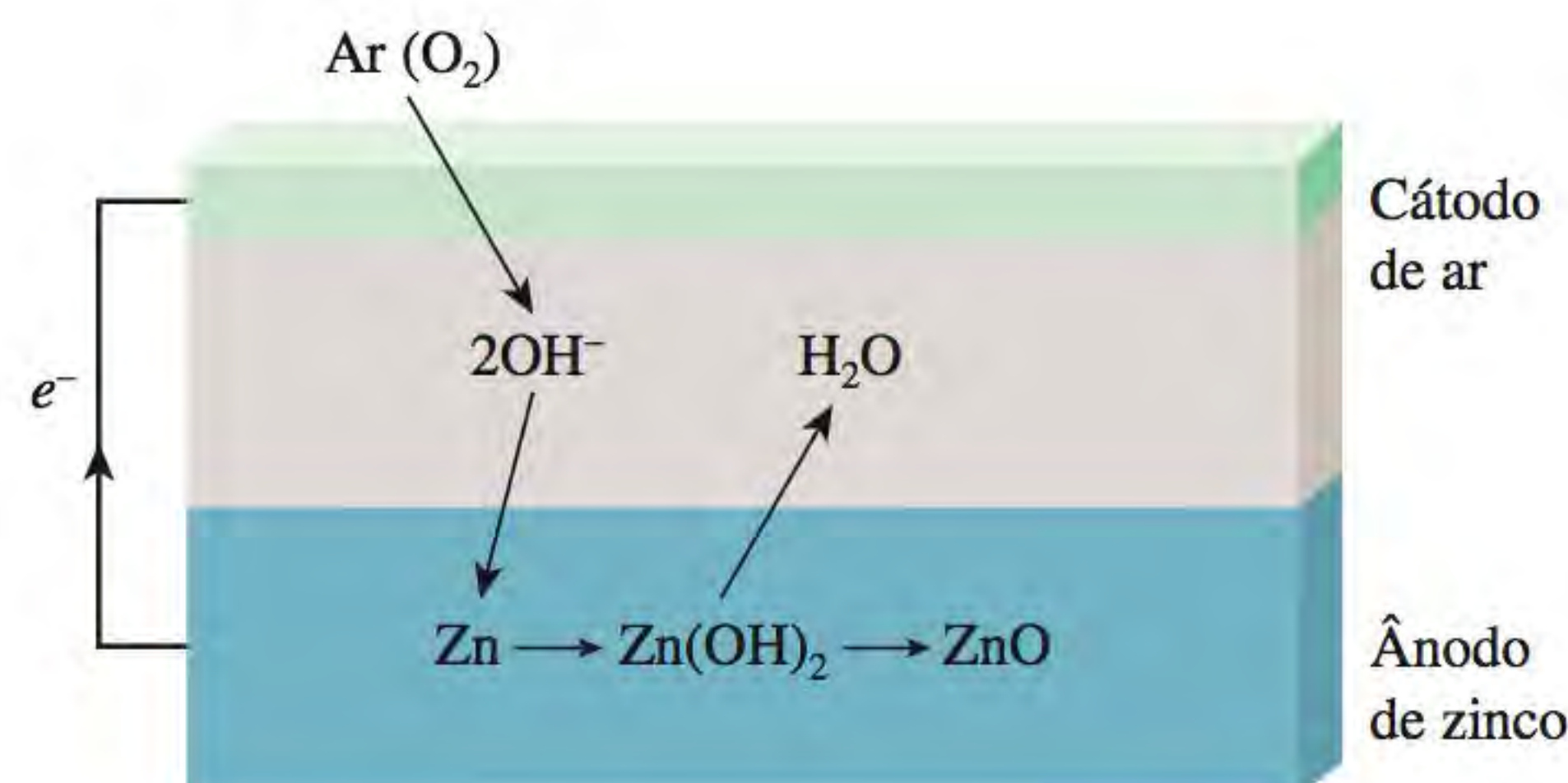
**18.121** Nos últimos anos surgiu um grande interesse pelos veículos movidos à eletricidade. Enumere algumas vantagens e desvantagens destes veículos em comparação com os automóveis com motor de combustão interna.

**18.122** Calcule a pressão do $H_2$ (em atm) necessária para manter o equilíbrio, a 25°C, na seguinte reação:

$$Pb(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Sabendo que $[Pb^{2+}]$ = 0,035 *M* e que a solução está tamponada em pH 1,60.

**18.123** Um pedaço de uma fita de magnésio e um fio de cobre estão parcialmente imersos em uma solução de HCl 0,1 *M* contida em um béquer. Os metais estão unidos externamente por outro fio metálico. Tanto na superfície do Mg como na do Cu observa-se a liberação de bolhas gasosas. (a) Escreva as equações que representam as reações que ocorrem nos metais. (b) Que evidência visual você procuraria para mostrar que o Cu não é oxidado a $Cu^{2+}$? (c) Em um determinado momento, é adicionada ao béquer uma solução de NaOH para neutralizar o HCl. Após outra adição de NaOH, observa-se a formação de um precipitado branco. Identifique o precipitado.

**18.124** A bateria zinco-ar mostra-se muito promissora para os automóveis alimentados a eletricidade por ser leve e recarregável:



A reação global é $Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$. (a) Escreva as semirreações que ocorrem nos eletrodos zinco-ar e calcule a fem padrão da bateria a 25°C. (b) Calcule a fem da bateria em condições operacionais quando a pressão parcial do oxigênio é de 0,21 atm. (c) Qual é a densidade de energia (energia que pode ser obtida a

partir de 1 kg de metal e medida em kilojoules) do eletrodo de zinco? (d) Se se pretender retirar uma corrente de $2,1 \times 10^5$ A da bateria zinco-ar, que volume de ar (em litros) deve ser fornecido à bateria por segundo? Considere que a temperatura é de 25°C e que a pressão parcial do oxigênio é de 0,21 atm.

**18.125** Calcule $E°$ para as reações do mercúrio com (a) HCl 1 *M* e (b) $HNO_3$ 1 *M*. Que ácido oxidará Hg a $Hg_2^{2+}$ em condições padrão? Você consegue identificar qual dos tubos de ensaio apresentados contém $HNO_3$ e Hg e qual contém HCl e Hg?

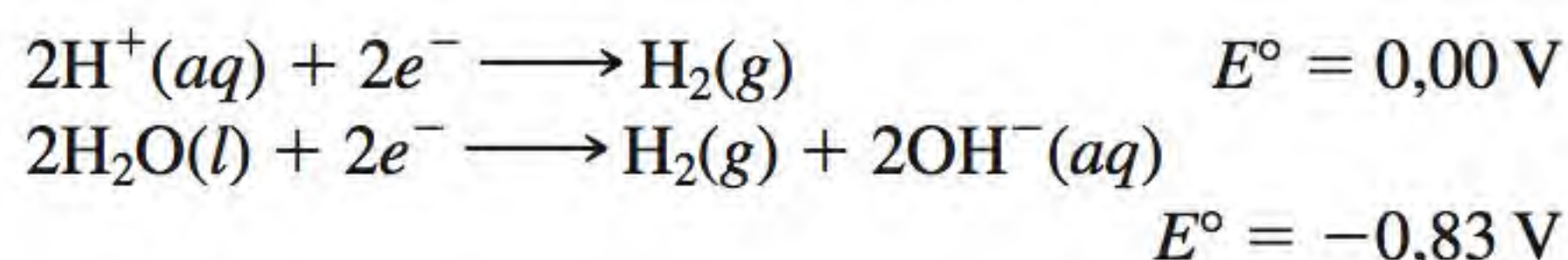
**18.126** Uma vez que todos os metais alcalinos reagem com a água, não é possível medir diretamente os potenciais de redução destes metais, como no caso do zinco. Um método indireto é considerar a seguinte reação hipotética

$$Li^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Li(s) + H^+(aq)$$

Use as equações apropriadas apresentadas neste capítulo e os dados termodinâmicos no Apêndice 3 para calcular $E°$ para a reação $Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$ a 298 K. Compare o seu resultado com o listado na Tabela 18.1. (Consulte as páginas finais deste livro para saber o valor da constante de Faraday.)

**18.127** Uma célula galvânica usando as semicélulas Mg/$Mg^{2+}$ e Cu/$Cu^{2+}$ funciona em condições padrão a 25°C e cada compartimento tem o volume de 218 mL. A célula fornece 0,22 A durante 31,6 h. (a) Quantos gramas de Cu são depositados? (b) Qual é a $[Cu^{2+}]$ restante?

**18.128** Dados os seguintes potenciais de redução padrão, calcule o produto iônico, $K_w$, da água a 25°C:

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0,00\ V$$
$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E° = -0,83\ V$$

**18.129** Compare as vantagens e as desvantagens de uma célula a combustível, como a de hidrogênio-oxigênio, e uma usina convencional alimentada a carvão para gerar eletricidade.

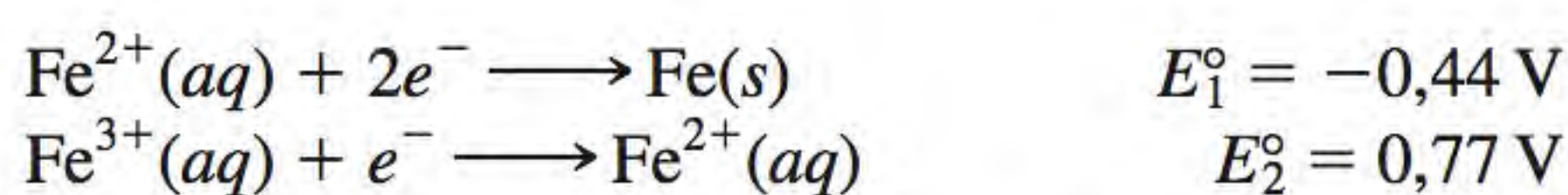
**18.130** As baterias de chumbo são classificadas em ampere-hora, isto é, o número de amperes que podem fornecer por hora. (a) Mostre que $1\ A \cdot h = 3600\ C$. (b) Os ânodos de chumbo de uma certa bateria de chumbo têm uma massa total de 406 g. Calcule a capacidade teórica máxima dessa bateria em ampere-hora. Explique por que na prática nunca podemos obter da bateria esta energia máxima. (*Sugestão:* considere que todo o chumbo é utilizado na reação eletroquímica e use as reações de eletrodo da página 835.) (c) Calcule $E°_{célula}$ e $\Delta G°$ para a bateria.

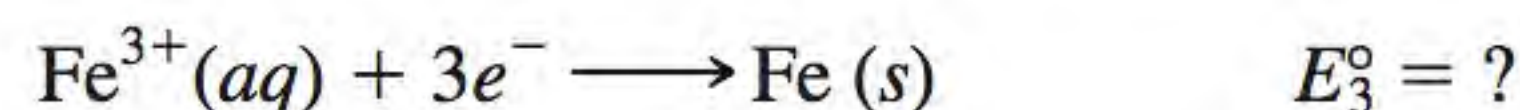
**18.131** Use as Equações (17.10) e (18.3) para calcular os valores da fem da célula de Daniell a 25°C e 80°C. Comente os seus resultados. Que pressupostos são utilizados na derivação? (*Sugestão:* você vai precisar dos dados termodinâmicos do Apêndice 3.)

**18.132** Uma empresa de construção está instalando uma tubulação de ferro (um tubo cilíndrico longo) com 40,0 m de comprimento e 0,900 m de raio. Para impedir a corrosão, a tubulação tem de ser galvanizada. Este processo é realizado passando primeiro uma folha de ferro com as dimensões apropriadas por uma célula eletrolítica que contém íons $Zn^{2+}$, usando grafite como o ânodo e a folha de ferro como cátodo. Se a voltagem for de 3,26 V, qual é o custo da eletricidade necessária para depositar uma camada com 0,200 mm de espessura se a eficiência do processo for de 95%? As tarifas da eletricidade são de $0,12 por kilowatt hora (kWh), onde 1 W = 1 J/s e a densidade do Zn é 7,14 g/cm$^3$.

**18.133** Uma solução $9,00 \times 10^2$ mL 0,200 *M* $MgI_2$ foi eletrolisada. Como resultado, foi gerado hidrogênio gasoso no cátodo e iodo no ânodo. O volume de hidrogênio recolhido a 26°C e 779 mmHg foi de $1,22 \times 10^3$ mL. (a) Calcule a carga em coulombs consumida no processo. (b) Qual foi a duração (em min) da eletrólise se foi utilizada uma corrente de 7,55 A? (c) Formou-se no processo um precipitado branco. O que é e qual é a sua massa em gramas? Pressuponha que o volume da solução foi constante.

**18.134** Baseando-se nos seguintes potenciais de redução padrão:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E_1° = -0,44\ V$$
$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E_2° = 0,77\ V$$

calcule o potencial padrão de redução para a semirreação

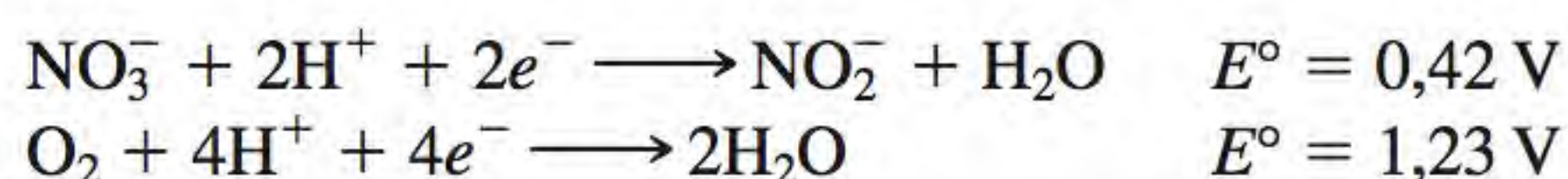
$$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Fe\ (s) \qquad E_3° = ?$$

**18.135** Uma célula galvânica foi construída submergindo um fio de cobre em 25,0 mL de uma solução 0,20 *M* $CuSO_4$ e uma tira de zinco em 25,0 mL de uma solução 0,20 *M* $ZnSO_4$. (a) Calcule a fem da célula a 25°C e preveja o que acontecerá se uma pequena quantidade de uma solução concentrada de $NH_3$ for adicionada (i) à solução de $CuSO_4$ e (ii) à solução de $ZnSO_4$. Pressuponha que o volume de cada um dos compartimentos se mantém constante a 25,0 mL. (b) Em outra experiência, foram adicionados 25,0 mL de 3,00 *M* $NH_3$ à solução de $CuSO_4$. Se a fem da célula for de 0,68 V, calcule a constante de formação ($K_f$) do íon $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

**18.136** Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 298 K:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

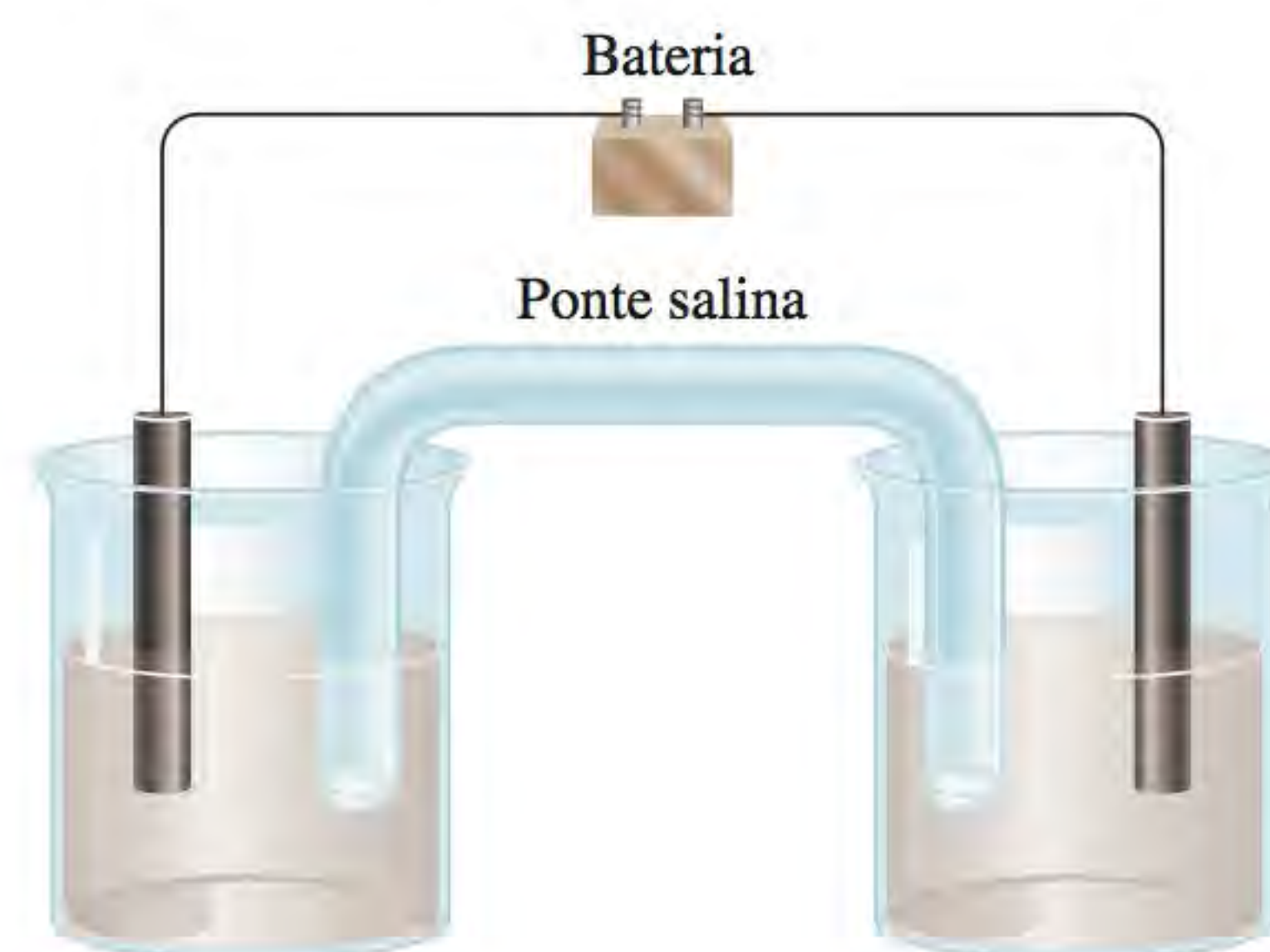
**18.137** Para remover o escurecimento ($Ag_2S$) de uma colher de prata, um aluno realizou os seguintes passos. Primeiro, colocou a colher em um recipiente cheio de água de modo que a colher ficou completamente imersa. A seguir, adicionou algumas colheres de sopa de fermento (bicarbonato de sódio), que se dissolveram rapidamente. Finalmente, colocou uma película de alumínio no fundo do recipiente e em contato com a colher e depois aqueceu a solução até cerca de 80°C. Decorridos alguns minutos, ele recolheu e lavou a colher em água fria. O escurecimento havia sido removido e a aparência brilhante original da colher foi restabelecida. (a) Descreva por meio de equações as bases eletroquímicas do procedimento. (b) Se tivesse sido adicionado NaCl em vez de $NaHCO_3$, o procedimento também teria funcionado porque ambos os compostos são eletrólitos fortes. Qual é a vantagem adicional da utilização de $NaHCO_3$? (*Sugestão:* considere o pH da solução.) (c) Qual é o propósito do aquecimento da solução? (d) Alguns produtos comerciais para a remoção do escurecimento contêm um fluido (ou pasta) que é uma solução diluída de HCl. Esfregar a colher com o fluido também remove o escurecimento. Indique duas desvantagens da utilização deste procedimento em comparação com o que descrevemos anteriormente.

**18.138** O íon nitrito ($NO_2^-$) no solo é oxidado para o íon nitrato ($NO_3^-$) pela bactéria *Nitrobacter agilis* na presença de oxigênio. As reações de semirredução são

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + H_2O \qquad E° = 0{,}42\ V$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E° = 1{,}23\ V$$

Calcule o rendimento da síntese de ATP por mol de nitrato oxidado. (*Sugestão:* ver Seção 17.7.)

**18.139** O seguinte diagrama representa uma célula eletrolítica que consiste em um eletrodo de Co em uma solução 2,0 *M* $Co(NO_3)_2$ e um eletrodo de Mg em uma solução 2,0 *M* $Mg(NO_3)_2$. (a) Indique o ânodo e o cátodo e mostre as reações de semicélula. Indique também os sinais (+ ou −) nos terminais da bateria. (b) Qual é a voltagem mínima para que haja reação? (c) Depois da passagem de 10,0 A durante 2,00 h, a bateria foi substituída por um voltímetro e a célula eletrolítica passou a ser uma célula galvânica. Calcule $E_{célula}$. Pressuponha que os volumes permanecem constantes a 1,00 L em cada compartimento.

Bateria

Ponte salina

**18.140** O flúor é um gás altamente reativo que ataca a água para formar HF e outros produtos. Siga o procedimento do Problema 18.126 para mostrar como determinar indiretamente a redução padrão para o flúor conforme mostrado na Tabela 18.1.

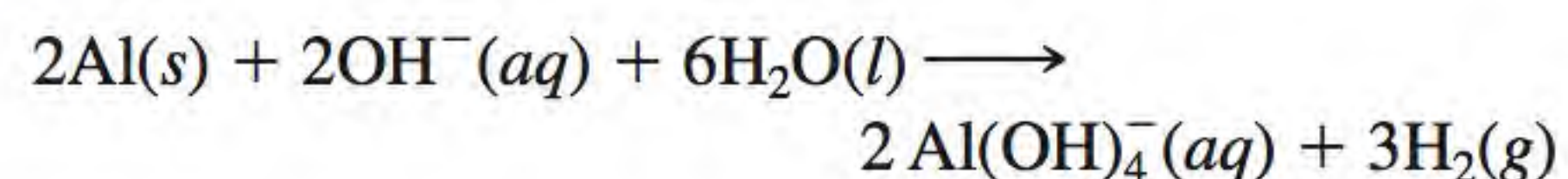
**18.141** Esboce uma célula de concentração galvânica. Cada compartimento consiste em um eletrodo de Co em uma solução de $Co(NO_3)_2$. As concentrações nos compartimentos são 2,0 *M* e 0,10 *M*, respectivamente. Indique os compartimentos do ânodo e do cátodo. Indique a direção do fluxo de elétrons. (a) Calcule $E_{célula}$ a 25°C. (b) Quais são as concentrações nos compartimentos quando o valor de $E_{célula}$ cai para 0,020 V? Pressuponha que os volumes permanecem constantes a 1,00 L em cada compartimento.

## Interpretação, modelagem e estimativa

**18.142** A fem das células galvânicas varia com a temperatura (ou aumenta ou diminui). Começando pela Equação (18.3), derive uma equação que expresse $E°_{célula}$ em termos de $\Delta H°$ e $\Delta S°$. Preveja se $E°_{célula}$ aumentará ou diminuirá com o aumento da temperatura de uma célula de Daniell. Pressuponha que tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ são independentes da temperatura.

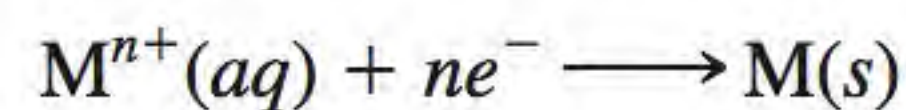
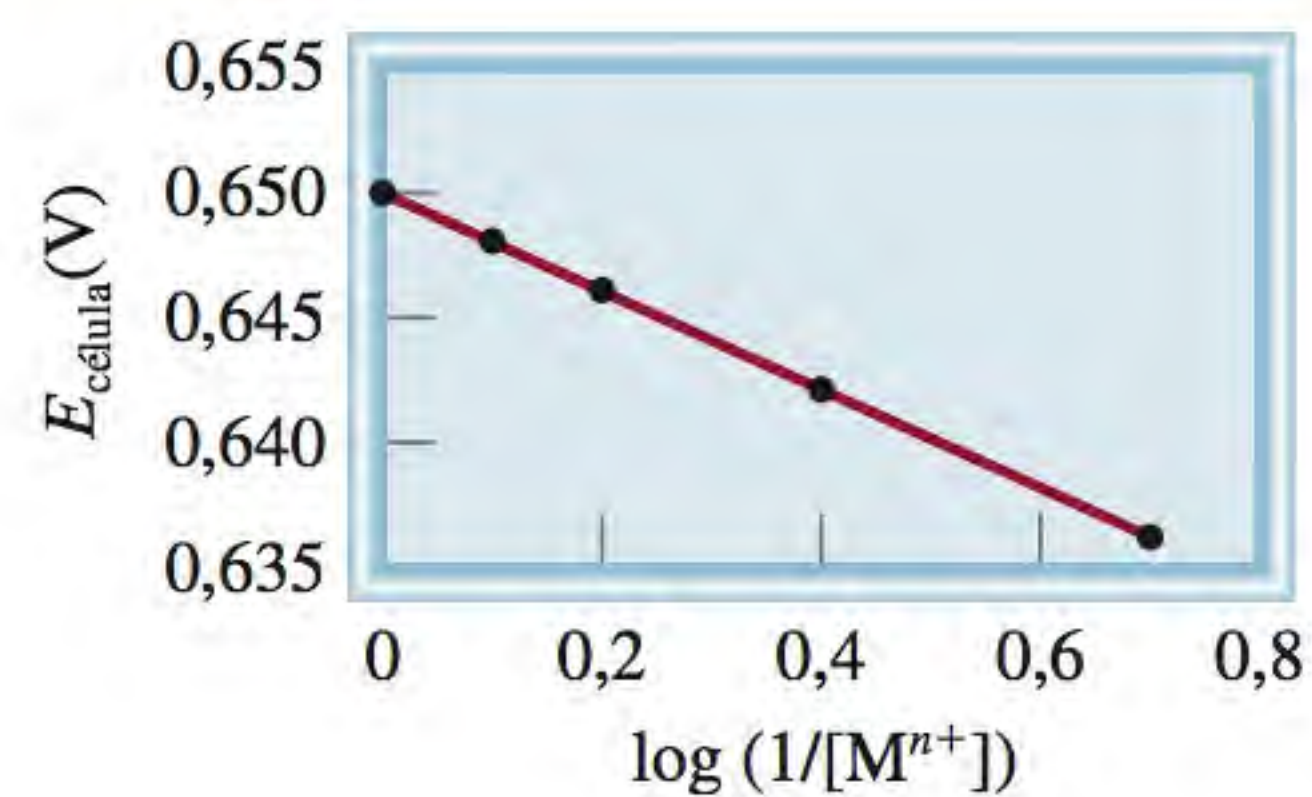
**18.143** Uma célula de concentração deixa de operar quando as concentrações dos compartimentos das duas células são iguais. Neste estado, é possível gerar uma fem a partir da célula ao ajustar outro parâmetro sem alterar as concentrações? Explique.

**18.144** Foi sugerido que um automóvel pode ser movido pelo hidrogênio gerado na reação das latas de alumínio das bebidas com uma solução de soda cáustica (hidróxido de sódio) de acordo com a seguinte reação:

$$2Al(s) + 2OH^-(aq) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq) + 3H_2(g)$$

Quantas latas de alumínio seriam necessárias para gerar a mesma quantidade de energia química que está contida no tanque de gasolina de um automóvel? Leia o texto *Química em Ação* sobre a reciclagem do alumínio no Capítulo 21 (p. 952) e comente sobre os custos e o impacto ambiental de mover um automóvel com latas de alumínio.

**18.145** Estime quanto tempo demoraria para eletrogalvanizar uma colher de chá com a prata de uma solução de $AgNO_3$, pressupondo uma corrente constante de 2 A.

**18.146** O potencial de uma célula baseada no eletrodo de hidrogênio padrão e na semirreação

$$M^{n+}(aq) + ne^- \longrightarrow M(s)$$

foi medido a várias concentrações de $M^{n+}(aq)$, fornecendo o seguinte diagrama. Qual é o valor de $n$ na semirreação?

## Respostas dos exercícios

**18.1** $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$. **18.2** Não. **18.3** 0,34 V. **18.4** $1 \times 10^{-42}$. **18.5** $\Delta G° = -4{,}1 \times 10^2$ kJ/mol. **18.6** Sim, $E = +0{,}01$ V. **18.7** 0,38 V. **18.8** Ânodo, $O_2$; cátodo, $H_2$. **18.9** $2{,}0 \times 10^4$ A.

MISTÉRIO QUÍMICO

## Água impura*

O vendedor era persuasivo e persistente. "Sabe o que há na água que você bebe?" perguntou a Tom.

Antes que Tom pudesse responder, ele continuou: "Deixe eu lhe mostrar". Começou enchendo um copo de vidro com água da torneira da cozinha e em seguida montou um dispositivo elétrico que tinha duas sondas e uma lâmpada, que assemelhava-se a um medidor convencional de condutividade. Introduziu as sondas na água e imediatamente a lâmpada acendeu. Depois, o vendedor colocou um pouco de água de um frasco com o rótulo "água destilada" em outro copo. Desta vez introduziu as sondas na água e a lâmpada não acendeu.

"Você pode explicar a diferença?" disse o vendedor, virando-se para Tom, com ar triunfante. "Com certeza". Tom lembrou-se de uma experiência que tinha feito no Ensino Médio há muito tempo: "A água da torneira contém minerais que causam… "

"Correto", interrompeu o vendedor. Mas não tenho certeza se você imagina o perigo que representa a água que bebemos". Ele mostrou a Tom uma brochura intitulada *O milagre da água destilada*. "Leia aí a seção *Os problemas cardíacos podem decorrer de depósitos minerais*", disse o vendedor a Tom.

Precipitador com os eletrodos mergulhados em água da torneira. Esquerda: antes de a eletrólise ter começado. Direita: 15 minutos após o início da eletrólise.

* Adaptado com autorização de "Tainted Water" de Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, Fevereiro, 1988. p. 13. Copyright 1988 American Chemical Society.

“A água da torneira pode parecer límpida, embora saibamos que contém minerais dissolvidos. O que a maioria das pessoas não sabe é que ela também contém outras substâncias invisíveis que são perigosas para a nossa saúde. Deixe eu lhe mostrar”. O vendedor prosseguiu com outra experiência; desta vez montou um dispositivo que chamou de “precipitador”, o qual tinha dois eletrodos de grandes dimensões ligados a uma caixa preta. “Olhe o que há na nossa água da torneira” disse ele, enquanto enchia outro copo com água da torneira. Esta parecia limpa e pura. O vendedor ligou o precipitador na tomada de corrente alternada (ac). Em segundos, começaram a surgir bolhas nos eletrodos. A água da torneira ficou com uma cor amarela. Poucos minutos depois, uma espuma acastanhada cobriu a superfície da água. Ao fim de 15 minutos, o copo de água estava cheio com um precipitado preto-acastanhado. Quando ele repetiu a experiência com a água destilada, nada aconteceu.

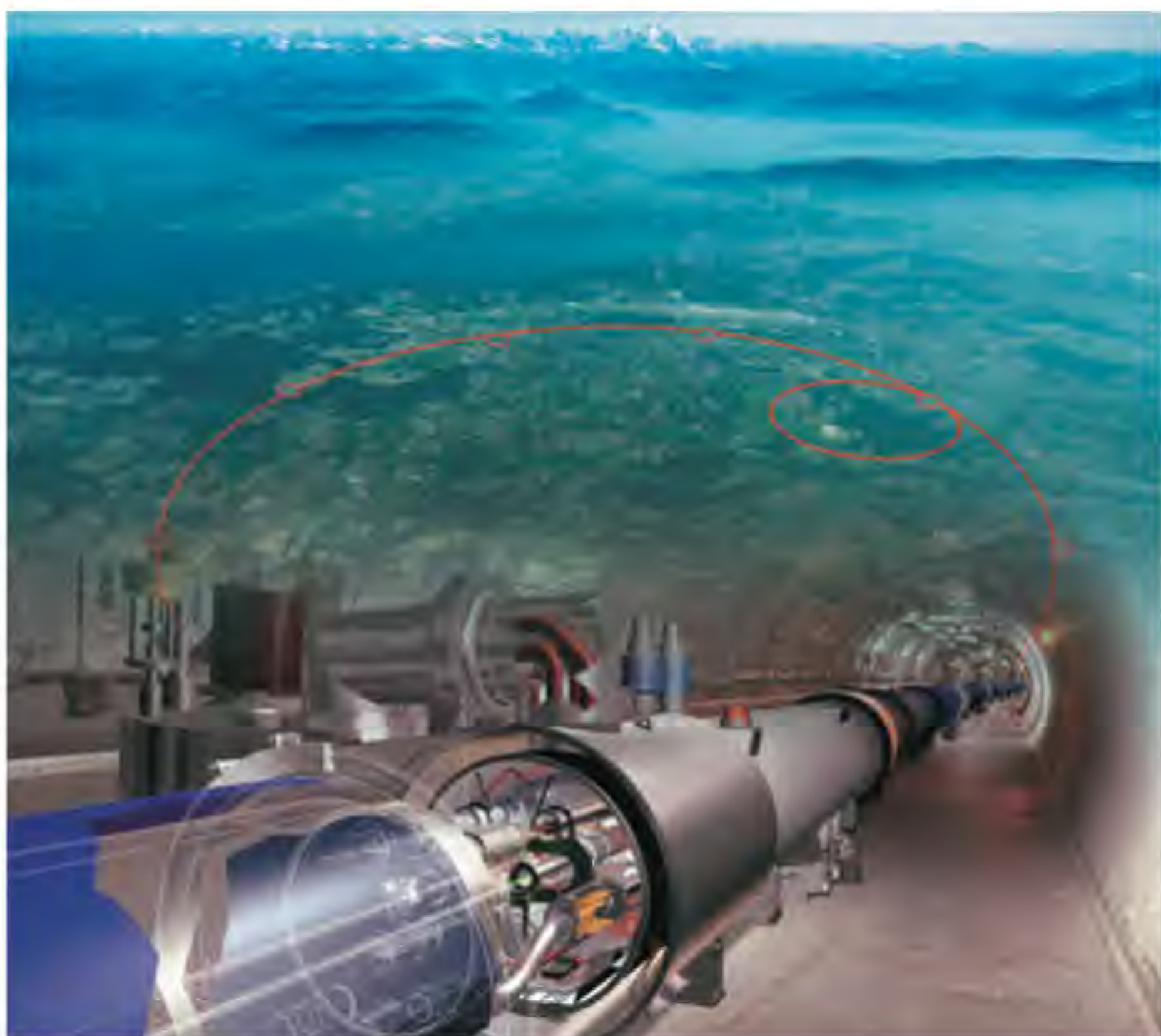
Tom estava incrédulo. “Você diz que toda esta porcaria vem da água que eu bebo?”

“De onde mais?” exclamou o vendedor. “O que o precipitador fez foi retirar da água todos os metais pesados e outras substâncias indesejáveis. Não se incomode. Existe uma solução para este problema. A minha empresa fabrica um destilador que converte a água da torneira em água destilada, que é a única água segura para se beber. Com este destilador, pelo preço de 600 dólares, você poderá produzir água destilada a um preço irrisório, em vez de pagar no supermercado 80 centavos por litro de água.”

Tom estava tentado, mas decidiu esperar. Afinal, 600 dólares é muito dinheiro para dar por um dispositivo que ele tinha visto apenas naquele momento. Por isso decidiu consultar a sua amiga Sara, uma professora de química da escola de Ensino Médio local, antes de fazer o investimento. O vendedor prometeu voltar dentro de alguns dias e deixou o precipitador para que Tom pudesse experimentá-lo.

## Questões químicas

1. Após ter examinado o precipitador, Sara concluiu que era um dispositivo eletrolítico, aparentemente constituído por um eletrodo de alumínio e outro de ferro. Como não é possível fazer uma eletrólise com corrente alternada (por quê?), o precipitador deve ter um retificador, isto é, um dispositivo que converte corrente alternada (ac) em corrente contínua (dc). Por que a água aquece rapidamente durante a eletrólise?
2. Com base na cor castanha dos produtos de eletrólise, deduza o metal que funciona como cátodo e o metal que funciona como ânodo.
3. Escreva todas as reações que poderão ocorrer no ânodo e no cátodo. Explique por que pode haver mais de um tipo de reação em um eletrodo.
4. Ao analisar a solução, Sara detectou alumínio. Sugira uma estrutura plausível para o íon que contém o alumínio. Que propriedade do alumínio causa sua dissolução na solução?
5. Sugira dois testes que confirmem a conclusão a que Sara chegou de que o precipitado tem origem nos eletrodos e não na água da torneira.

# 19 Química nuclear



O Grande Colisor de Hádrons (GCH) é o maior acelerador de partículas do mundo. Ao colidir prótons que se deslocam quase à velocidade da luz, os cientistas esperam criar as condições que existiram logo após o Big Bang.

## Neste capítulo

- Começamos com a comparação das reações nucleares com as reações químicas comuns. Vamos aprender a balancear as equações nucleares em termos das partículas elementares como elétrons, prótons, nêutrons e partículas alfa. (**19.1**)
- A seguir vamos examinar a estabilidade de um núcleo em termos da razão nêutrons/prótons. Usamos a equação massa-energia de Einstein para calcular a energia de ligação nuclear. (**19.2**)
- Depois estudamos a desintegração do $^{238}U$ como exemplo de radioatividade natural. Vemos também como os decaimentos radioativos, que são processos de primeira ordem, são usados para datar objetos. (**19.3**)
- As transmutações nucleares são reações nucleares induzidas pelo bombardeamento de um núcleo por partículas, como os nêutrons, as partículas alfa ou outros núcleos pequenos. Os elementos transurânicos são criados desta forma em um acelerador de partículas. (**19.4**)
- Na fissão nuclear, os núcleos pesados dividem-se em dois núcleos menores quando são bombardeados com um nêutron. O processo libera grandes quantidades de energia e nêutrons adicionais, que podem levar a uma reação em cadeia se houver massa crítica. As reações de fissão nuclear são utilizadas nas bombas atômicas e nos reatores nucleares. (**19.5**)
- Na fusão nuclear, dois núcleos pequenos fundem-se para produzir um núcleo maior com a liberação de grandes quantidades de energia. As reações de fusão nuclear são utilizadas nas bombas de hidrogênio ou termonucleares, mas os reatores de fusão nuclear para a geração de energia ainda não estão comercialmente disponíveis. (**19.6**)
- Os isótopos, especialmente os isótopos radioativos, são utilizados em muitas aplicações para a determinação estrutural e nos estudos mecanísticos, bem como na medicina. (**19.7**)
- Terminamos o capítulo com a análise dos efeitos biológicos das radiações. (**19.8**)

A química nuclear é o estudo das reações que envolvem alterações dos núcleos atômicos. Este ramo da química começou com a descoberta da radioatividade natural por Antoine Becquerel e cresceu como resultado das investigações subsequentes de Pierre e Marie Curie, entre muitos outros. A química nuclear aparece muito nas notícias hoje em dia. Além das aplicações na fabricação de bombas atômicas, bombas de hidrogênio e bombas de nêutrons, mesmo o uso pacífico da energia nuclear tornou-se controverso, em parte devido a preocupações com a segurança das usinas nucleares e também devido aos problemas de tratamento dos resíduos radioativos. Neste capítulo, estudaremos as reações nucleares, a estabilidade do núcleo atômico, a radioatividade e os efeitos da radiação nos sistemas biológicos.

## 19.1 Natureza das reações nucleares

Com a exceção do hidrogênio ($^{1}_{1}H$), todos os núcleos contêm dois tipos de partículas fundamentais, chamadas *prótons* e *nêutrons*. Alguns núcleos são instáveis; eles emitem espontaneamente partículas e/ou radiação eletromagnética (ver Seção 2.2). O nome deste fenômeno é *radioatividade*. Todos os elementos com um número atômico superior a 83 são radioativos. Por exemplo, o isótopo do polônio, polônio-210 ($^{210}_{84}Po$), desintegra-se espontaneamente para $^{206}_{82}Pb$ emitindo uma partícula $\alpha$.

Outro tipo de radioatividade, conhecido como ***transmutação nuclear***, *resulta do bombardeamento de núcleos com nêutrons, prótons ou outros núcleos.* Um exemplo de uma transmutação nuclear é a conversão do $^{14}_{7}N$ atmosférico em $^{14}_{6}C$ e $^{1}_{1}H$ que resulta quando o isótopo de nitrogênio captura um nêutron (do Sol). Em alguns casos, sintetizam-se elementos mais pesados a partir de elementos mais leves. Este tipo de transmutação ocorre naturalmente no espaço, mas pode ser conseguido de forma artificial, como veremos na Seção 19.4.

O decaimento radioativo e a transmutação nuclear são *reações nucleares* que diferem significativamente das reações químicas comuns. A Tabela 19.1 resume as diferenças.

### Balanceamento de equações nucleares

Para discutir as reações nucleares em qualquer profundidade, precisamos compreender como escrever e balancear as equações. Escrever uma equação nuclear é diferente de escrever equações de reações químicas. Além de escrever os símbolos dos vários elementos químicos, temos de indicar os prótons, os nêutrons e os elétrons. De fato, temos de mostrar os números de prótons e nêutrons presentes em *cada* espécie em uma equação.

Os símbolos das partículas elementares são:

| $^{1}_{1}p$ ou $^{1}_{1}H$ | $^{1}_{0}n$ | $^{0}_{-1}e$ ou $^{0}_{-1}\beta$ | $^{0}_{+1}e$ ou $^{0}_{+1}\beta$ | $^{4}_{2}He$ ou $^{4}_{2}\alpha$ |
|---|---|---|---|---|
| próton | nêutron | elétron | pósitron | partícula $\alpha$ |

**Tabela 19.1** Comparação de reações químicas e reações nucleares

| Reações químicas | Reações nucleares |
|---|---|
| 1. Os átomos são reagrupados pela ruptura e formação de ligações químicas. | 1. Os elementos (ou isótopos do mesmo elemento) são convertidos um no outro. |
| 2. Apenas estão envolvidos os elétrons dos orbitais atômicos ou moleculares na ruptura e na formação de ligações. | 2. Podem estar envolvidos os prótons, os nêutrons, os elétrons e outras partículas elementares. |
| 3. As reações são acompanhadas da absorção ou liberação de pequenas quantidades de energia. | 3. As reações são acompanhadas da absorção ou liberação de grandes quantidades de energia. |
| 4. As velocidades das reações são influenciadas pela temperatura, pela pressão, pela concentração e pelos catalisadores. | 4. As velocidades das reações normalmente não são afetadas pela temperatura, pela pressão ou pelos catalisadores. |

De acordo com a notação usada na Seção 2.3, o índice superior denota o número de massa (o número total de nêutrons e de prótons presentes) e o índice inferior é o número atômico (o número de prótons). Assim, o "número atômico" de um próton é 1, porque há um próton presente, e o "número de massa" também é 1, porque há um próton, mas nenhum nêutron presente. Por outro lado, o "número de massa" de um nêutron é 1, mas o seu "número atômico" é zero, porque não há prótons presentes. Para o elétron, o "número de massa" é zero (porque não há prótons nem nêutrons presentes), mas o "número atômico" é −1, porque o elétron possui uma carga unitária negativa.

O símbolo ${}^{-1}_{0}e$ representa um elétron em um orbital atômico. O símbolo ${}^{-1}_{0}\beta$ representa um elétron que, embora fisicamente idêntico a qualquer outro elétron, vem de um núcleo (em um processo de decaimento no qual um nêutron é convertido em um próton e em um elétron) e não de um orbital atômico. O ***pósitron*** *tem a mesma massa que o elétron, mas tem carga +1.* A partícula $\alpha$ tem dois prótons e dois nêutrons, logo, o seu número atômico é 2 e o seu número de massa é 4.

Um pósitron é a antipartícula do elétron. Em 2007, os físicos prepararam o dipositronium ($Ps_2$), que contém apenas elétrons e pósitrons. O diagrama seguinte mostra as posições centrais nucleares que contêm pósitrons (vermelho) rodeados por elétrons (verde). A espécie $Ps_2$ existe durante menos de um nanossegundo antes de os elétrons e os pósitrons se aniquilarem com a emissão de raios $\gamma$.

Para balancear qualquer equação nuclear, observamos as seguintes regras:

- O número total de prótons mais nêutrons nos produtos e nos reagentes deve ser o mesmo (conservação do número de massa).
- O número total de cargas nucleares nos produtos e nos reagentes deve ser o mesmo (conservação do número atômico).

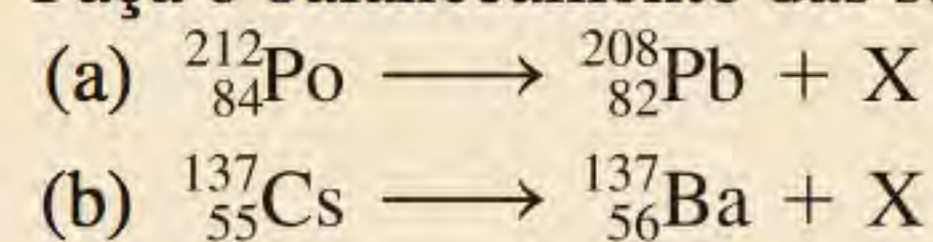
Em uma equação nuclear, se soubermos os números atômicos e os números de massa de todas as espécies exceto uma podemos identificar a espécie desconhecida aplicando estas regras, como apresentado no Exemplo 19.1, o qual mostra como balancear as equações de desintegração nucleares.

## Exemplo 19.1

Faça o balanceamento das seguintes equações nucleares:

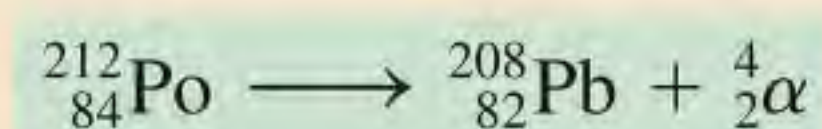
(a) ${}^{212}_{84}Po \longrightarrow {}^{208}_{82}Pb + X$

(b) ${}^{137}_{55}Cs \longrightarrow {}^{137}_{56}Ba + X$

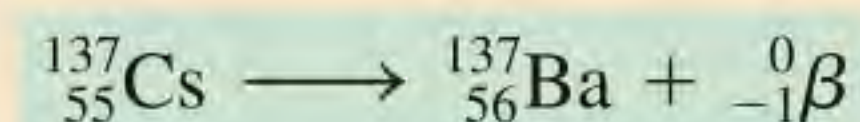
**Não se esqueça de que as equações nucleares muitas vezes não são balanceadas eletricamente.**

***Estratégia*** Ao balancear equações nucleares, repare que a soma dos números atômicos e dos números de massa deve coincidir em ambos os lados da equação.

***Resolução***

(a) O número de massa e o número atômico são 212 e 84 no lado esquerdo e 208 e 82 no lado direito, respectivamente. Assim, X deve ter um número de massa 4 e um número atômico 2, o que significa que é uma partícula $\alpha$. A equação balanceada é

$$ {}^{212}_{84}Po \longrightarrow {}^{208}_{82}Pb + {}^{4}_{2}\alpha $$

(b) Neste caso, o número de massa é o mesmo dos dois lados da equação, mas o número atômico do produto é 1 a mais do que o do reagente. Assim, X deve ter um número de massa 0 e um número atômico −1, o que significa que é uma partícula $\beta$. A única forma de esta transformação ocorrer é ter um nêutron do núcleo do Cs transformando-se em um próton e em um elétron; isto é, ${}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}\beta$ (repare que este processo não altera o número de massa). Assim, a equação balanceada é

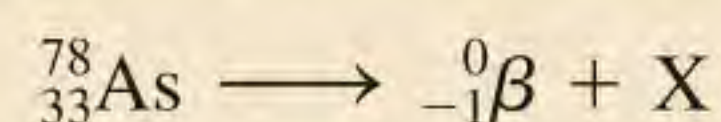
$$ {}^{137}_{55}Cs \longrightarrow {}^{137}_{56}Ba + {}^{0}_{-1}\beta $$

**Usamos a notação ${}^{0}_{-1}\beta$ porque o elétron veio do núcleo.**

***Verificação*** Repare que as equações em (a) e (b) estão certas quanto a partículas nucleares mas não no que se refere a cargas elétricas. Para acertar as cargas, teríamos

de adicionar dois elétrons no lado direito de (a) e exprimir o bário como o cátion $Ba^{2+}$ em (b).

Problemas semelhantes: 19.7, 19.8.

***Exercício*** Identifique X na seguinte equação nuclear:

$$^{78}_{33}\text{As} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + \text{X}$$

## 19.2 Estabilidade nuclear

O núcleo ocupa uma porção muito pequena do volume total do átomo, mas contém grande parte de sua massa porque os prótons e os nêutrons estão no núcleo. Ao estudar a estabilidade do núcleo atômico, é útil saber algo sobre a sua densidade, porque ela indica quão proximamente estão "empacotadas" as partículas. Como um cálculo exemplificativo, suponha que um núcleo tem um raio de $5 \times 10^{-3}$ pm e uma massa de $1 \times 10^{-22}$ g. Estes números correspondem aproximadamente a um núcleo contendo 30 prótons e 30 nêutrons. A densidade é massa/volume e podemos calcular o volume a partir do raio conhecido (o volume de uma esfera é $\frac{4}{3}\pi r^3$, onde $r$ é o raio da esfera). Primeiro convertemos as unidades pm em cm. Depois calculamos a densidade em $g/cm^3$:

$$r = 5 \times 10^{-3}\ \text{pm} \times \frac{1 \times 10^{-12}\ \text{m}}{1\ \text{pm}} \times \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 5 \times 10^{-13}\ \text{cm}$$

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{1 \times 10^{-22}\ \text{g}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \times 10^{-22}\ \text{g}}{\frac{4}{3}\pi(5 \times 10^{-13}\ \text{cm})^3}$$
$$= 2 \times 10^{14}\ \text{g/cm}^3$$

Esta é uma densidade extremamente grande. A densidade mais alta que se conhece para um elemento é de 22,6 $g/cm^3$ para o ósmio (Os). Assim, o núcleo atômico médio é cerca de $9 \times 10^{12}$ vezes (ou 9 trilhões) mais denso do que o elemento mais denso conhecido!

Para demonstrar a quase incompreensivelmente elevada densidade, foi sugerido que esta seria equivalente a empacotar a massa de todos os automóveis do mundo em um dedal.

A grande densidade do núcleo leva-nos a questionar o que mantém as partículas tão próximas. Da *lei de Coulomb* sabemos que as cargas de mesmo sinal se repelem e as cargas de sinal contrário se atraem. Assim, esperaríamos que os prótons se repelissem fortemente uns aos outros, em especial quando pensamos quão próximos uns dos outros eles devem estar. Este é de fato o caso. Contudo, além da repulsão, há também atrações de curto alcance entre os prótons, entre prótons e nêutrons e entre os nêutrons. A estabilidade de qualquer núcleo é determinada pela diferença entre a repulsão coulômbica e a atração de curto alcance. Se a repulsão se sobrepõe à atração, o núcleo desintegra-se emitindo partículas e/ou radiação. Se prevalecerem as forças atrativas, o núcleo é estável.

O fator principal que determina se um núcleo é estável é a *razão nêutron/próton (n/p)*. Para átomos estáveis de elementos de número atômico baixo, o valor n/p é próximo de 1. À medida que o número atômico cresce, as razões nêutron/próton dos núcleos estáveis tornam-se maiores do que 1. Este desvio para números atômicos maiores vem do fato de ser necessário um maior número de nêutrons para contrariar a intensa repulsão entre os prótons e estabilizar o núcleo. As regras seguintes são úteis na previsão da estabilidade nuclear:

1. Os núcleos que contêm 2, 8, 20, 50, 82 ou 126 prótons ou nêutrons em geral são mais estáveis do que os núcleos que não têm estes números. Por exemplo, há 10 isótopos estáveis de estanho (Sn) com o número atômico 50 e apenas 2 isótopos estáveis de antimônio (Sb) com número atômico 51. Os números 2, 8, 20, 50, 82 e 126 são chamados de *números mágicos*. O significado destes números para a estabilidade nuclear é semelhante à dos

**Tabela 19.2** Números de isótopos estáveis com números pares e ímpares de prótons e de nêutrons

| Prótons | Nêutrons | Número de isótopos estáveis |
|---|---|---|
| Ímpar | Ímpar | 4 |
| Ímpar | Par | 50 |
| Par | Ímpar | 53 |
| Par | Par | 164 |

números de elétrons associados com os gases nobres muito estáveis (isto é, 2, 10, 18, 36, 54 e 86 elétrons).

2. Os núcleos com um número par de prótons e de nêutrons em geral são mais estáveis do que os com números ímpares destas partículas (Tabela 19.2).
3. Todos os isótopos dos elementos com números atômicos superiores a 83 são radioativos. Todos os isótopos do tecnécio (Tc, Z = 43) e do promécio (Pm, Z = 61) são radioativos.

A Figura 19.1 mostra um gráfico do número de nêutrons em função do número de prótons em vários isótopos. Os núcleos estáveis situam-se em uma área do gráfico conhecida como *faixa de estabilidade*. A maior parte dos núcleos radioativos fica fora desta faixa. Acima da faixa de estabilidade, os núcleos têm razões nêutrons/prótons maiores do que as da faixa de estabilidade (para o mesmo número de prótons). Para baixar esta razão (e assim deslocar-se para baixo em direção à faixa de estabilidade), estes núcleos sofrem o seguinte processo, chamado de *emissão de partículas* $\beta$:

$$^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\beta$$

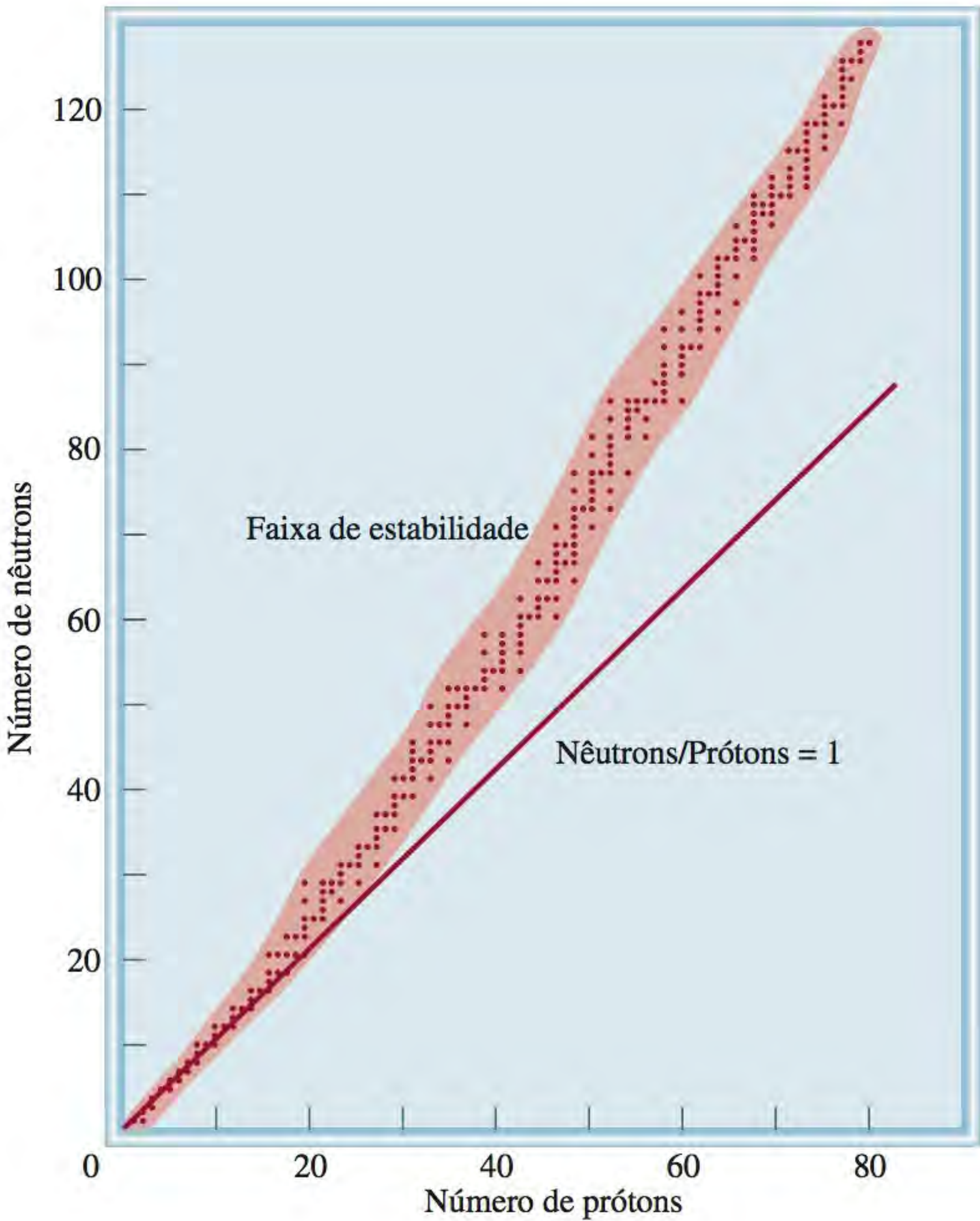
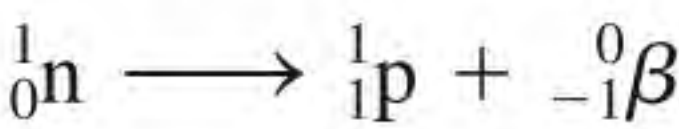
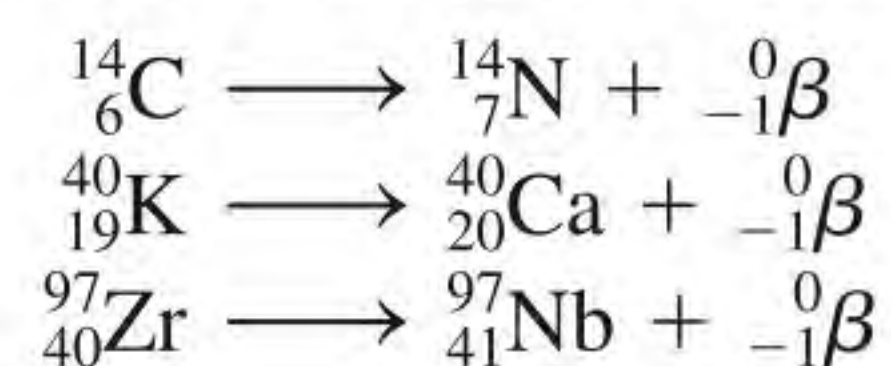
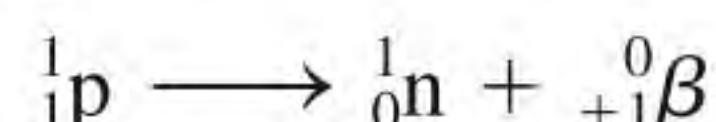
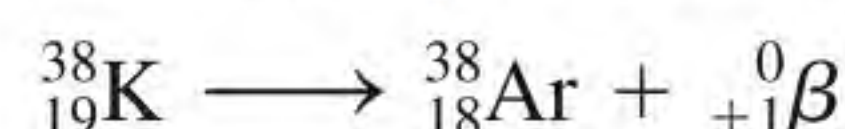



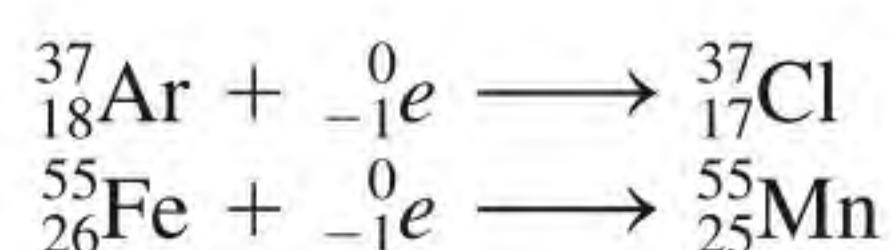
**Figura 19.1** Número de nêutrons em função do número de prótons para vários isótopos estáveis, representados por pontos. A linha reta representa os pontos nos quais a razão nêutrons/prótons é igual a 1. A área sombreada representa a faixa de estabilidade.

A emissão de uma partícula $\beta$ leva a um aumento no número de prótons no núcleo e a uma diminuição simultânea no número de nêutrons. Alguns exemplos são:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}\beta$$
$$^{40}_{19}K \longrightarrow ^{40}_{20}Ca + ^{0}_{-1}\beta$$
$$^{97}_{40}Zr \longrightarrow ^{97}_{41}Nb + ^{0}_{-1}\beta$$

Abaixo da faixa de estabilidade, os núcleos têm razões prótons/nêutrons inferiores às da faixa de estabilidade (para o mesmo número de prótons). Para aumentar a razão (e assim deslocar-se para cima na direção da faixa de estabilidade), estes núcleos ou emitem um pósitron

$$^{1}_{1}p \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{0}_{+1}\beta$$

ou sofrem captura eletrônica. Um exemplo de uma emissão de pósitron é

$$^{38}_{19}K \longrightarrow ^{38}_{18}Ar + ^{0}_{+1}\beta$$

A *captura eletrônica* é a captura de um elétron – geralmente um elétron 1*s* – pelo núcleo. O elétron capturado combina-se com um próton para formar um nêutron de modo que o número atômico diminui de uma unidade enquanto o número de massa se mantém igual. Este processo tem o mesmo efeito global que a emissão de um pósitron:

$$^{37}_{18}Ar + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{37}_{17}Cl$$
$$^{55}_{26}Fe + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{55}_{25}Mn$$

Usamos aqui $^{0}_{-1}e$ em vez de $^{0}_{-1}\beta$ porque o elétron veio de um orbital atômico e não do núcleo.

### Revisão de conceitos

Os seguintes isótopos são instáveis. Use a Figura 19.1 para prever se há emissão beta ou emissão de pósitron. (a) $^{13}B$. (b) $^{188}Au$. Escreva uma equação nuclear para cada caso.

## Energia de ligação nuclear

Uma medida quantitativa da estabilidade nuclear é a ***energia de ligação nuclear***, que é *a energia necessária para quebrar o núcleo em prótons e nêutrons*. Esta quantidade representa a conversão de massa em energia que ocorre durante uma reação exotérmica.

O conceito de energia de ligação nuclear evoluiu dos estudos das propriedades nucleares que mostram que as massas dos núcleos são sempre inferiores à soma das massas dos ***núcleons***, que é *um termo geral para os prótons e os nêutrons em um núcleo*. Por exemplo, o isótopo $^{19}_{9}F$ tem uma massa atômica de 18,9984 u. O núcleo tem 9 prótons e 10 nêutrons e, portanto, um total de 19 núcleons. Usando as massas conhecidas do átomo $^{1}_{1}H$ (1,007825 u) e do nêutron (1,008665 u), podemos fazer a seguinte análise. A massa de 9 átomos $^{1}_{1}H$ (isto é, a massa de 9 prótons e de 9 elétrons) é

$$9 \times 1{,}007825\ u = 9{,}070425\ u$$

e a massa de 10 nêutrons é

$$10 \times 1{,}008665\ u = 10{,}08665\ u$$

Logo, a massa atômica de um átomo $^{19}_{9}F$ calculada a partir do número conhecido de elétrons, de prótons e de nêutrons é

$$9{,}070425\ u + 10{,}08665\ u = 19{,}15708\ u$$

A massa do elétron não se altera porque não é um núcleon.

que é maior do que 18,9984 u (a massa medida do $^{19}_{9}F$ por 0,1587 u.

*A diferença entre a massa de um átomo e a soma das massas dos seus prótons, nêutrons e elétrons* é chamada de ***defeito de massa***. A teoria da relatividade afirma que a perda de massa aparece como energia (calor) liberada para a vizinhança. Assim, a formação do $^{19}_{9}F$ é exotérmica. A *relação de equivalência massa-energia de Einstein* afirma que

Esta é a única equação listada nas *citações de Bartlett*.

$$E = mc^2 \tag{19.1}$$

onde $E$ representa energia, $m$ a massa e $c$ a velocidade da luz. Calculamos a quantidade de energia liberada escrevendo

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \tag{19.2}$$

onde $\Delta E$ e $\Delta m$ são definidos como:

$$\Delta E = \text{energia dos produtos} - \text{energia dos reagentes}$$
$$\Delta m = \text{massa dos produtos} - \text{massa dos reagentes}$$

Assim, a variação de massa é dada por

$$\begin{aligned}\Delta m &= 18{,}9984 \text{ u} - 19{,}15708 \text{ u}\\ &= -0{,}1587 \text{ u}\end{aligned}$$

Como o $^{19}_{9}F$ tem uma massa inferior à calculada a partir do número de elétrons e de núcleons presentes, $\Delta m$ é uma quantidade negativa. Consequentemente, $\Delta E$ também é uma quantidade negativa; isto é, há liberação de energia para a vizinhança como resultado da formação do núcleo de flúor-19. Assim, calculamos $\Delta E$ como segue:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-0{,}1587 \text{ u})(3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s})^2\\ &= -1{,}43 \times 10^{16} \text{ u m}^2\text{/s}^2\end{aligned}$$

Com os fatores de conversão

$$\begin{aligned}1 \text{ kg} &= 6{,}022 \times 10^{26} \text{ u}\\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2\text{/s}^2\end{aligned}$$

obtemos

Ao aplicar a Equação (19.2), lembre-se de expressar o defeito de massa em quilogramas porque 1 J = 1 kg · m$^2$/s$^2$.

$$\begin{aligned}\Delta E &= \left(-1{,}43 \times 10^{16} \frac{\text{u} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}\right) \times \left(\frac{1{,}00 \text{ kg}}{6{,}022 \times 10^{26} \text{ u}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2\text{/s}^2}\right)\\ &= -2{,}37 \times 10^{-11} \text{ J}\end{aligned}$$

A energia de ligação nuclear é uma quantidade positiva.

Esta é a quantidade de energia liberada quando se forma um núcleo de flúor-19 a partir de 9 prótons e de 10 nêutrons. A energia de ligação nuclear é $2{,}37 \times 10^{-11}$ J, que é a quantidade de energia necessária para decompor o núcleo em prótons e nêutrons separados. Na formação de um mol de núcleos de flúor, por exemplo, a energia liberada é

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-2{,}37 \times 10^{-11} \text{ J})(6{,}022 \times 10^{23}\text{/mol})\\ &= -1{,}43 \times 10^{13} \text{ J/mol}\\ &= -1{,}43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

A energia de ligação nuclear é, portanto, $1{,}43 \times 10^{10}$ kJ para um mol de núcleos de flúor, que é uma quantidade extremamente grande quando consideramos que as entalpias das reações químicas normais são apenas da ordem de 200 kJ. O

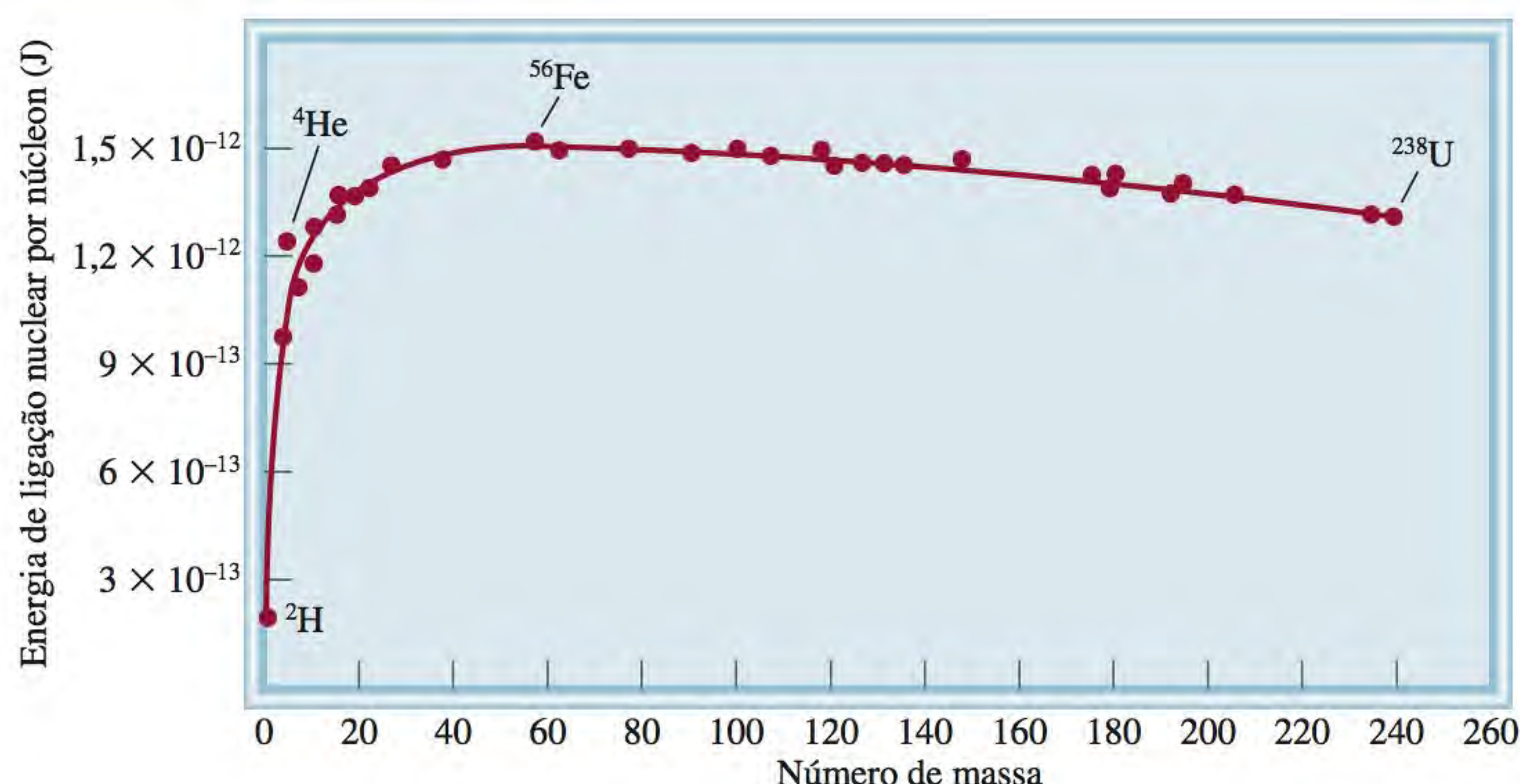



**Figura 19.2** Energia de ligação nuclear em função do número de massa.

procedimento que seguimos pode ser usado para calcular a energia de ligação nuclear de qualquer núcleo.

Conforme observamos, a energia de ligação nuclear é uma indicação da estabilidade de um núcleo. Contudo, ao comparar a estabilidade de dois núcleos quaisquer, temos de considerar que eles têm números de núcleons diferentes. Por isso, é mais significativo usar a *energia de ligação por núcleon*, definida como

$$\text{energia de ligação por núcleon} = \frac{\text{energia de ligação nuclear}}{\text{número de núcleons}}$$

Para o núcleo de flúor-19,

$$\text{energia de ligação por núcleon} = \frac{2{,}37 \times 10^{-11}\ \text{J}}{19\ \text{núcleons}}$$
$$= 1{,}25 \times 10^{-12}\ \text{J/núcleon}$$

A energia de ligação por núcleon permite comparar a estabilidade de todos os núcleos em uma base comum. A Figura 19.2 mostra a variação da energia de ligação por núcleon em função do número de massa. Como vemos, a curva sobe rapidamente. As energias de ligação por núcleon mais altas pertencem a elementos com números de massa intermediários – entre 40 e 100 – e são máximos para os elementos na região do ferro, do cobalto e do níquel (os elementos dos Grupos 8, 9 e 10) da Tabela Periódica. Isso significa que as forças de atração *globais* entre as partículas (prótons e nêutrons) são máximas para os núcleos destes elementos.

No Exemplo 19.2 calcula-se a energia de ligação nuclear e a energia de ligação por núcleon para um núcleo de iodo.

## Exemplo 19.2

A massa atômica do $^{127}_{53}\text{I}$ é 126,9004 u. Calcule a energia de ligação nuclear deste núcleo e a energia de ligação por núcleon correspondente.

***Estratégia*** Para calcular a energia de ligação nuclear, primeiro determinamos a diferença entre a massa do núcleo e a massa de todos os prótons e nêutrons, o que dá o defeito de massa. A seguir, aplicamos a Equação (19.2) [$\Delta E = (\Delta m)c^2$].

(*Continua*)

***Resolução*** No núcleo de iodo há 53 prótons e 74 nêutrons. A massa de 53 átomos de ${}^{1}_{1}H$ é

$$53 \times 1{,}007825 \text{ u} = 53{,}41473 \text{ u}$$

e a massa de 74 nêutrons é

$$74 \times 1{,}008665 \text{ u} = 74{,}64121 \text{ u}$$

Portanto, a massa prevista para o ${}^{127}_{53}I$ é 53,41473 + 74,64121 = 128,05594 u e o defeito de massa é

$$\begin{aligned}\Delta m &= 126{,}9004 \text{ u} - 128{,}05594 \text{ u}\\ &= -1{,}1555 \text{ u}\end{aligned}$$

A energia liberada é

$$\begin{aligned}\Delta E &= (\Delta m)c^2\\ &= (-1{,}1555 \text{ u})(3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s})^2\\ &= -1{,}04 \times 10^{17} \text{ u} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Vamos converter para uma unidade de energia mais familiar, o Joule. Lembre-se de que 1 J = 1 kg · $m^2/s^2$. Logo, precisamos converter u para kg:

$$\begin{aligned}\Delta E &= -1{,}04 \times 10^{17} \frac{\text{u} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \times \frac{1{,}00 \text{ g}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ u}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\\ &= -1{,}73 \times 10^{-10} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -1{,}73 \times 10^{-10} \text{ J}\end{aligned}$$

A razão nêutron-próton é 1,4, o que coloca o iodo-127 na faixa de estabilidade.

Problemas semelhantes: 19.21, 19.22.

Assim, a energia de ligação nuclear é $1{,}73 \times 10^{-10}$ J. A energia de ligação por núcleon é obtida como segue:

$$\frac{1{,}73 \times 10^{-10} \text{ J}}{127 \text{ núcleons}} = 1{,}36 \times 10^{-12} \text{ J/núcleon}$$

***Exercício*** Calcule a energia de ligação nuclear (em J) e a energia de ligação por núcleon para o núcleo de ${}^{209}_{83}BI$ (208,9804 u).

### Revisão de conceitos

Qual é a variação de massa (em kg) para a seguinte reação?

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

## 19.3 Radioatividade natural

Os núcleos fora da faixa de estabilidade, bem como os núcleos com mais de 83 prótons, tendem a ser instáveis. A emissão espontânea de partículas ou de radiação eletromagnética, ou das duas, por núcleos instáveis é conhecida como radioatividade. Os principais tipos de radiação são: partículas $\alpha$ (ou núcleos de hélio com duas cargas, $He^{2+}$); partículas $\beta$ (ou elétrons); raios $\gamma$, que são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda muito pequeno (0,1 nm a $10^{-4}$ nm); emissão de pósitrons e captura eletrônica.

Animação
Decaimento radioativo

A desintegração radioativa de um núcleo é, por vezes, o começo de uma ***série de decaimentos radioativos***, que é *uma sequência de reações nucleares*

**Tabela 19.3** A série de decaimento do urânio

$^{238}_{92}U \longrightarrow \alpha$ (4,51 × 10⁹ anos)

$^{234}_{90}Th \longrightarrow \beta$ (24,1 dias)

$^{234}_{91}Pa \longrightarrow \beta$ (1,17 min)

$^{234}_{92}U \longrightarrow \alpha$ (2,47 × 10⁵ anos)

$^{230}_{90}Th \longrightarrow \alpha$ (7,5 × 10⁴ anos)

$^{226}_{88}Ra \longrightarrow \alpha$ (1,60 × 10³ anos)

$^{222}_{86}Rn \longrightarrow \alpha$ (3,82 dias)

$\beta$ (0,04%) $\longleftarrow$ $^{218}_{84}Po \longrightarrow \alpha$ (3,05 min)

$\alpha$ (2 s) $\longleftarrow$ $^{218}_{85}At$ $\qquad$ $^{214}_{82}Pb \longrightarrow \beta$ (26,8 min)

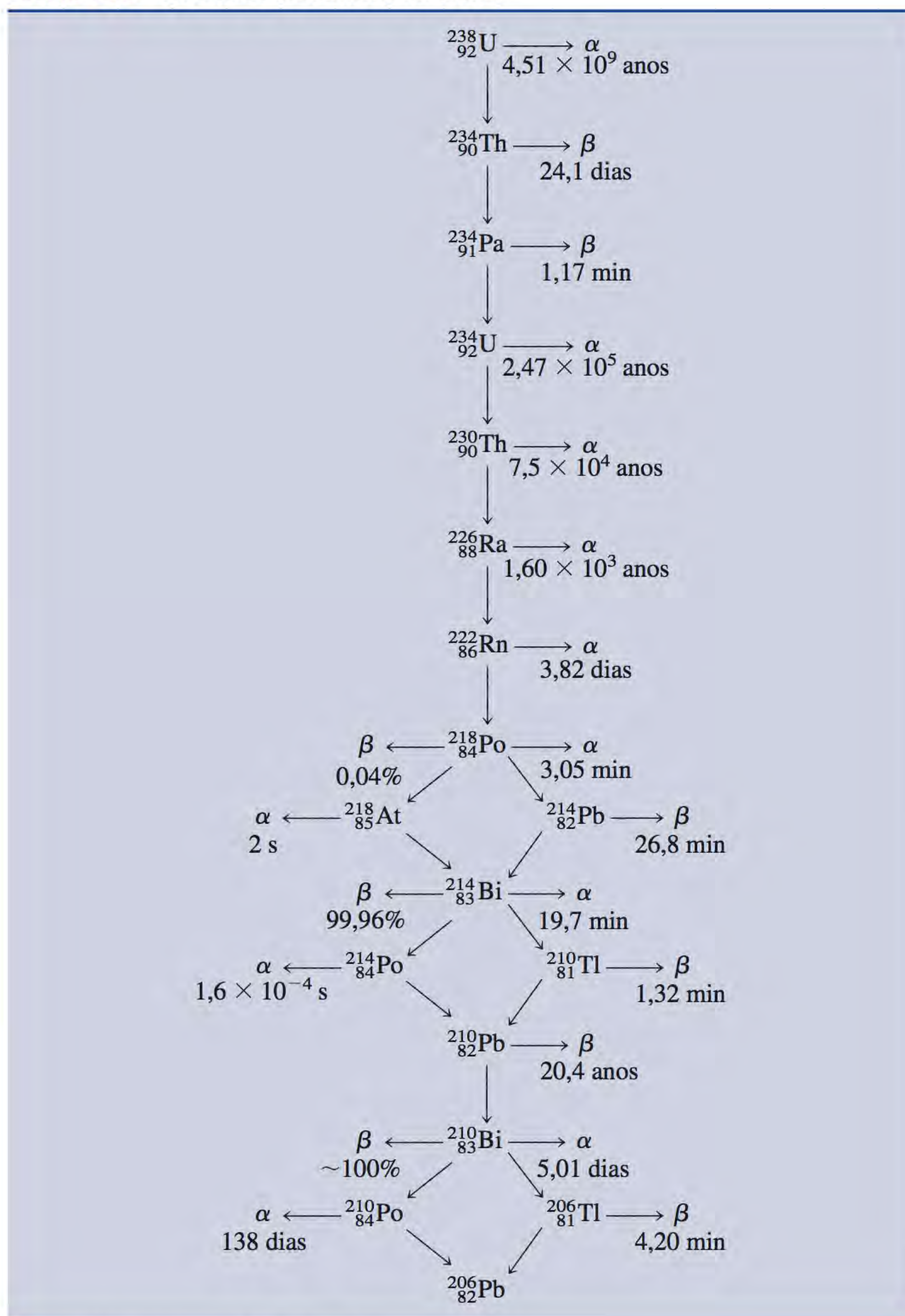
$\beta$ (99,96%) $\longleftarrow$ $^{214}_{83}Bi \longrightarrow \alpha$ (19,7 min)

$\alpha$ ($1,6 \times 10^{-4}$ s) $\longleftarrow$ $^{214}_{84}Po$ $\qquad$ $^{210}_{81}Tl \longrightarrow \beta$ (1,32 min)

$^{210}_{82}Pb \longrightarrow \beta$ (20,4 anos)

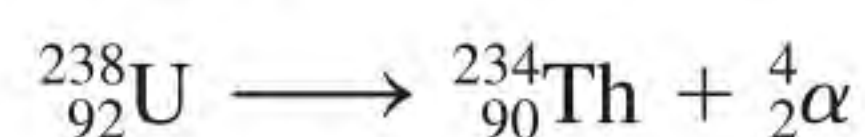
$\beta$ (~100%) $\longleftarrow$ $^{210}_{83}Bi \longrightarrow \alpha$ (5,01 dias)

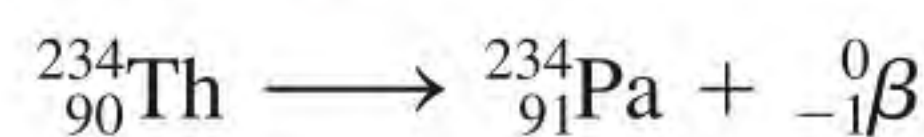
$\alpha$ (138 dias) $\longleftarrow$ $^{210}_{84}Po$ $\qquad$ $^{206}_{81}Tl \longrightarrow \beta$ (4,20 min)

$^{206}_{82}Pb$

Os tempos representam as meias-vidas.

*que resultam finalmente na formação de um isótopo estável.* A Tabela 19.3 mostra a série de decaimento natural do urânio-238, que envolve 14 passos. Este esquema de decaimento, conhecido como a *série de decaimento do urânio*, também mostra os tempos de meia-vida de todos os produtos intermediários.

É importante acertar a reação nuclear para cada um dos passos na série de desintegração radioativa. Por exemplo, o primeiro passo na série de desintegração do urânio é o decaimento do urânio-238 para o tório-234, com a emissão de uma partícula $\alpha$. Portanto, a reação é

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha$$

O passo seguinte é representado por

$$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{234}_{91}\text{Pa} + ^{0}_{-1}\beta$$

e assim por diante. Em uma discussão dos passos de decaimento radioativo, o isótopo radioativo inicial é chamado de *pai* e o produto, de *filho*.

## Cinética do decaimento radioativo

Todos os decaimentos radioativos seguem a cinética de primeira ordem. Portanto, a velocidade de decaimento radioativo em qualquer instante $t$ é dada por

$$\text{Velocidade de decaimento no instante } t = \lambda N \qquad (19.3)$$

onde $\lambda$ é a constante de primeira ordem e $N$ é o número de núcleos radioativos presentes no instante $t$. (Usamos $\lambda$ em vez de $k$ para a constante de velocidade de acordo com a notação usada pelos cientistas nucleares). Segundo a Equação (13.3), o número de núcleos radioativos no instante zero ($N_0$) e no instante $t$ ($N_t$) é

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

e o tempo de meia-vida correspondente da reação é dada pela Equação (13.5):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}693}{\lambda}$$

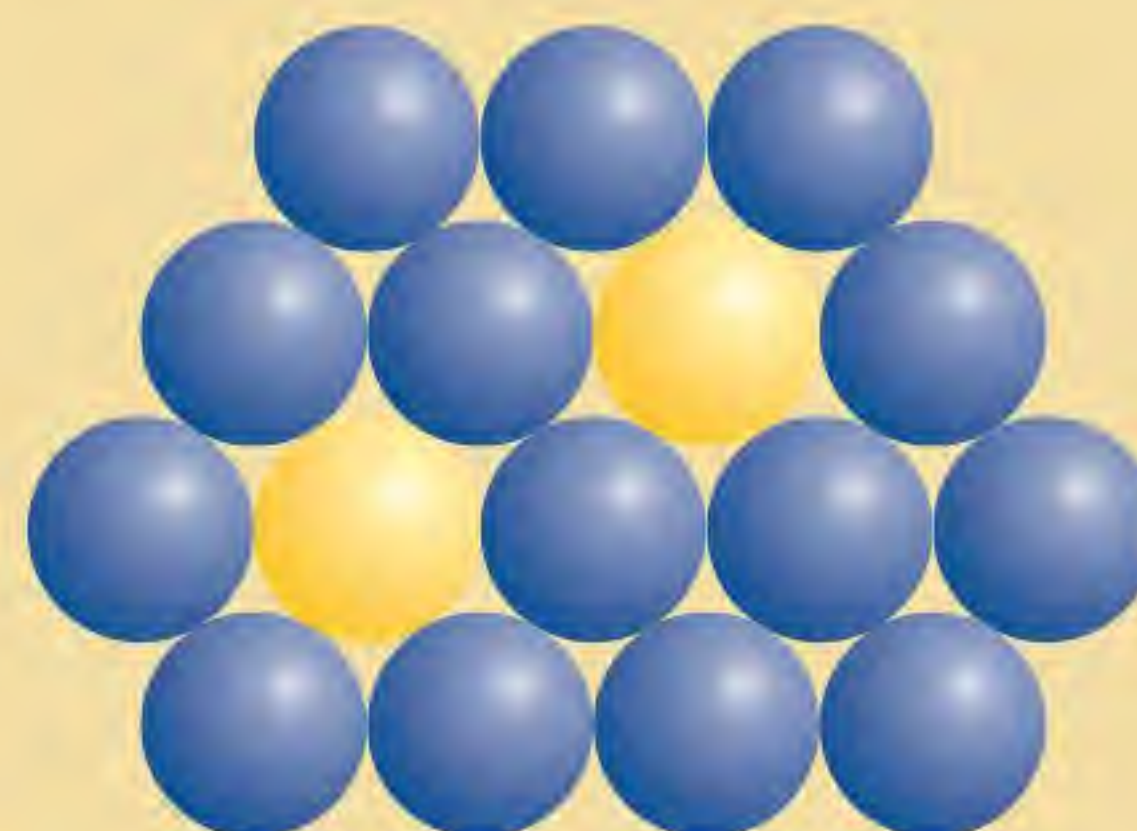
Os tempos de meia-vida (portanto, as constantes de velocidade) dos isótopos radioativos variam muito de núcleo para núcleo. Por exemplo, olhando para a Tabela 19.3, encontramos dois casos extremos:

Não temos de esperar $4{,}5 \times 10^9$ anos para fazer uma medida do tempo de meia-vida do urânio-238. O seu valor pode ser calculado a partir da constante de velocidade usando a Equação (13.5).

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{234}_{90}\text{Th} + ^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4{,}51 \times 10^9 \text{ anos}$$
$$^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow ^{210}_{82}\text{Pb} + ^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1{,}6 \times 10^{-4} \text{ s}$$

A razão destas duas constantes após a conversão à mesma unidade de tempo é cerca de $1 \times 10^{21}$, um número imensamente grande. Além disso, as constantes de velocidade não são afetadas por alterações nas condições ambientais, como temperatura e pressão. Estes aspectos um tanto incomuns não são encontrados nas reações químicas normais (ver Tabela 19.1).

### Revisão de conceitos

O ferro-59 (esferas amarelas) decai para cobalto (esferas azuis) por emissão beta com um tempo de meia-vida de 45,1 d. (a) Escreva uma equação nuclear balanceada para o processo. (b) A partir do seguinte diagrama, determine quantas meias-vidas decorreram.

## Datação com base no decaimento radioativo

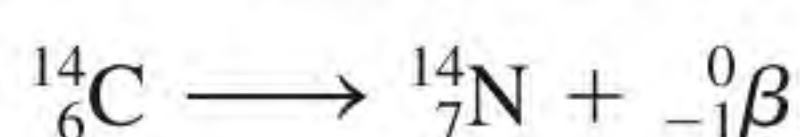
Os tempos de meia-vida dos isótopos radioativos foram usadas como "relógios atômicos" para determinar as idades de certos objetos. Descreveremos aqui alguns exemplos de datação por medidas de decaimentos radioativos.

### Datação com radiocarbono

O isótopo carbono-14 é produzido quando o nitrogênio atmosférico é bombardeado pela radiação cósmica:

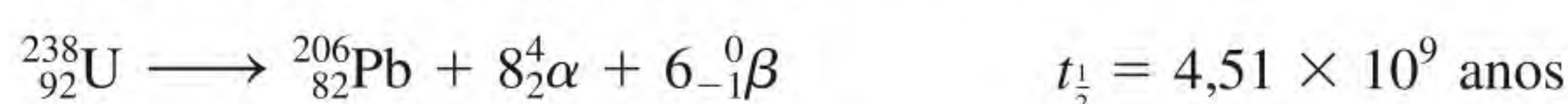
$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

O isótopo radioativo carbono-14 desintegra-se de acordo com a equação

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}\beta$$

A série de decaimento anterior é a base da técnica da datação por radiocarbono descrita na página 588. Em 2009, os cientistas na Suécia aplicaram a técnica para resolver uma controvérsia sobre a regeneração do músculo cardíaco. Há muito se pensava que o coração não podia produzir novas células musculares e, por isso, as pessoas morriam com o mesmo coração com que nasciam. Depois de um infarto, parte do músculo cardíaco perde-se e o coração cura-se principalmente pela formação de tecido cicatricial. A concentração de carbono-14 na atmosfera permaneceu relativamente estável até 1955, quando os testes nucleares de superfície provocaram um aumento acentuado, até que um tratado para a proibição dos testes foi assinado em 1963. Depois disso, a concentração diminuiu gradualmente. Os isótopos carbono-14 gerados pelas explosões nucleares foram incorporados nas plantas e nos animais. Pela alimentação, estes isótopos surgiram finalmente no DNA das novas células no nosso corpo e permaneceram inalterados durante toda a vida da célula. Verificou-se que nas pessoas nascidas antes de 1955, a concentração de carbono-14 nas células musculares do coração ultrapassava a concentração atmosférica de carbono-14 no momento de seu nascimento. Esta descoberta sugere que elas continuaram a criar novas células musculares cardíacas após 1955, quando a concentração atmosférica do carbono-14 aumentou. As pessoas que nasceram durante ou após os testes atmosféricos tinham uma concentração mais baixa devido ao declínio do carbono-14 na atmosfera depois que os testes foram interrompidos. Como o nível de carbono-14 atmosférico cai a cada ano, a quantidade de carbono-14 no DNA pode servir para indicar a data de nascimento da célula. Os resultados mostraram que cerca de 1% das células do músculo do coração são substituídas anualmente aos 25 anos de idade e que esta taxa de substituição cai gradualmente para menos de 0,5% ao ano até os 75 anos. Saber que as células musculares do coração se regeneram abre possibilidades para regular esse processo. Espera-se que um dia sejam desenvolvidos medicamentos para aumentar o número de células musculares cardíacas em doentes que sofreram infartos.

Um coração humano.

### Datação usando o isótopo urânio-238

Como alguns dos produtos intermediários da série de decaimento do urânio têm tempos de meia-vida muito grandes (ver Tabela 19.3), esta série é particularmente conveniente para avaliar as idades de rochas na terra e de objetos extraterrestres. A meia-vida do primeiro passo (do $^{238}_{92}U$ para o $^{234}_{90}Th$) é $4{,}51 \times 10^9$ anos. Este é cerca de 20 000 vezes o segundo maior valor (isto é, $2{,}47 \times 10^5$ anos), que é a meia-vida do $^{234}_{92}U$ para o $^{234}_{90}Th$. Portanto, como uma boa aproximação, podemos supor que a meia-vida para o processo global (isto é, do $^{238}_{92}U$ para o $^{206}_{82}Pb$) é governada unicamente pelo primeiro passo:

Podemos pensar no primeiro passo como o processo determinante da velocidade do processo global.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{206}_{82}Pb + 8\,^{4}_{2}\alpha + 6\,^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4{,}51 \times 10^9 \text{ anos}$$

$^{238}$U

$t_{\frac{1}{2}}$

$4{,}51 \times 10^9$ yr

$^{238}$U $^{206}$Pb

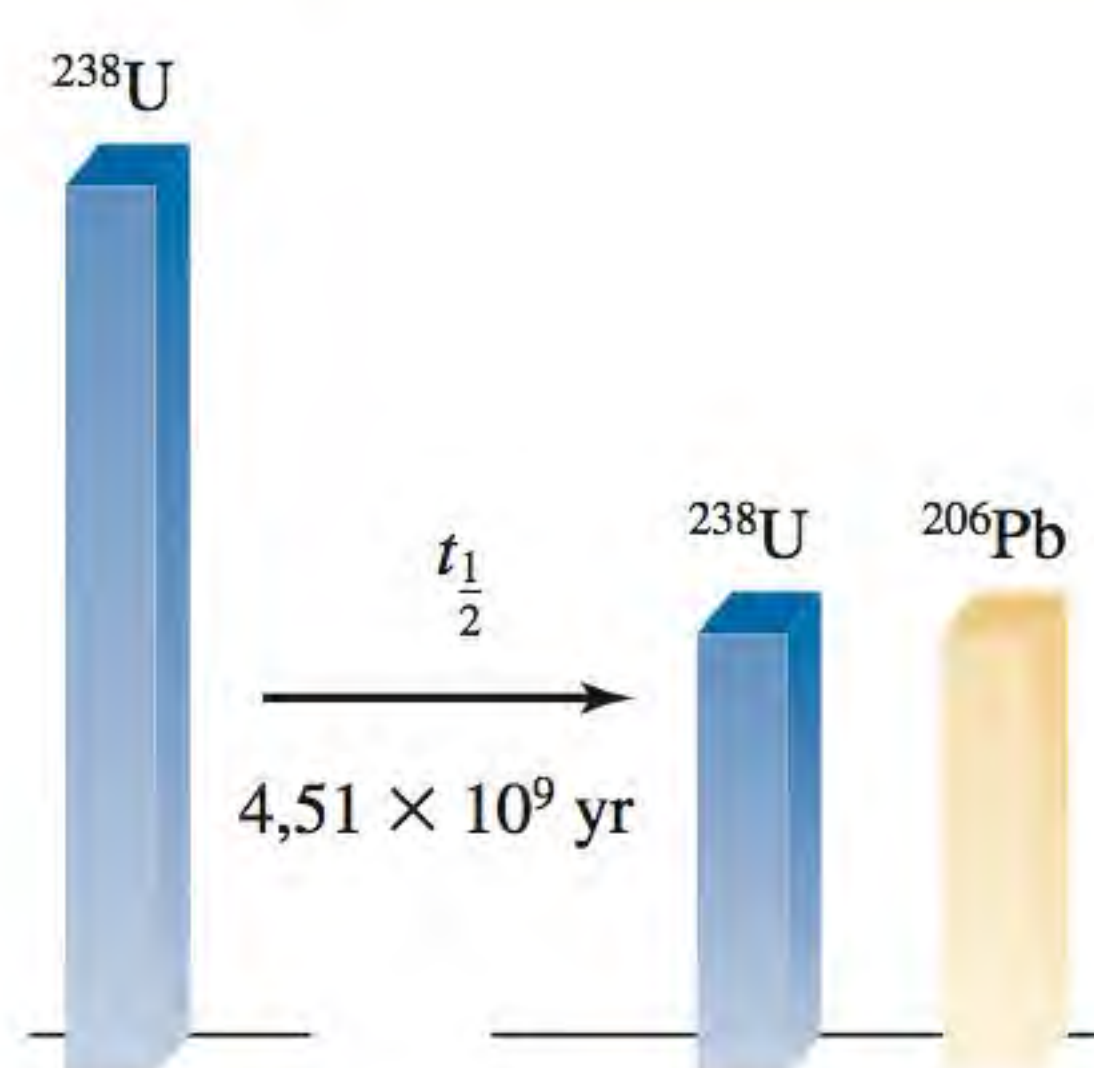



**Figura 19.3** Após um tempo de meia-vida, metade do urânio-238 original é convertida em chumbo-206.

Em minerais de urânio que ocorrem na natureza, devíamos encontrar, e encontramos, algum chumbo-206 formado pelo decaimento radioativo. Admitindo que não existia chumbo quando o mineral se formou e que o mineral não sofreu alterações químicas que permitissem que o chumbo-206 fosse separado do seu precursor urânio-238, é possível estimar a idade das rochas a partir da razão das massas do $^{206}_{82}$Pb e do $^{238}_{92}$U A equação anterior indica que para cada mol, ou 238 g, de urânio que sofre decaimento total, forma-se 1 mol, ou 206 g, de chumbo. Se apenas meio mol de urânio-238 tiver sofrido decaimento, a razão das massas $^{206}$Pb/$^{238}$U fica

$$\frac{206 \text{ g}/2}{238 \text{ g}/2} = 0{,}866$$

e o processo teria demorado uma meia-vida de $4{,}51 \times 10^9$anos para se completar (Figura 19.3). Razões inferiores a 0,866 significam que as rochas têm menos de $4{,}51 \times 10^9$ anos de idade e razões superiores sugerem uma idade maior. Curiosamente, os estudos baseados na série do urânio, bem como em outras séries de decaimento, dão a idade das rochas mais antigas e, portanto, provavelmente a idade da Terra, como $4{,}5 \times 10^9$ anos, ou 4,5 bilhões de anos.

### Datação usando o isótopo potássio-40

Esta é uma das técnicas mais importantes na geoquímica. O isótopo radioativo potássio-40 decai de diferentes modos, mas o mais relevante, no que diz respeito à datação, é a captura de elétrons:

$$^{40}_{19}\text{K} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1{,}2 \times 10^9 \text{ anos}$$

A acumulação de argônio-40 gasoso é usada para determinar a idade de um espécime. Quando um átomo de potássio-40 em um mineral sofre decaimento, o argônio-40 é retido na rede do mineral e só escapa se o material for fundido. A fusão, portanto, é o procedimento para analisar a amostra mineral em laboratório. A quantidade de argônio-40 presente pode ser facilmente medida com um espectrômetro de massa (ver p. 84). Saber a razão argônio-40 para potássio-40 no mineral e o tempo de meia-vida do decaimento permite estabelecer as idades das rochas variando de milhões a bilhões de anos.

## 19.4 Transmutação nuclear

O campo da química nuclear seria um tanto restrito se seu estudo fosse limitado aos elementos radioativos naturais. Uma experiência realizada por Rutherford em 1919, contudo, sugeriu a possibilidade de produzir radioatividade artificialmente. Quando ele bombardeou uma amostra de nitrogênio com partículas $\alpha$, ocorreu a seguinte reação:

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{p}$$

Repare que o isótopo $^{17}$O não é radioativo.

Foi produzido um isótopo de oxigênio-17 com a emissão de um próton. Esta reação demonstrou, pela primeira vez, a possibilidade de converter um elemento em outro pelo processo de transmutação nuclear. A transmutação nuclear difere do decaimento radioativo porque ela é realizada pela colisão de duas partículas.

A reação acima pode ser abreviada como $^{14}_{7}\text{N}(\alpha,\text{p})^{17}_{8}\text{O}$. Repare que dentro do parênteses a partícula causadora do impacto é escrita primeiro, seguida da partícula que é emitida. O Exemplo 19.3 ilustra o uso desta notação para representar transmutações nucleares.

## Exemplo 19.3

Escreva a equação balanceada para a reação nuclear $^{56}_{26}\text{Fe}(\text{d},\alpha)^{54}_{25}\text{Mn}$, onde d representa o núcleo de deutério (isto é, $^{2}_{1}\text{H}$).

***Estratégia*** Para escrever a equação, lembre-se de que o primeiro isótopo $^{56}_{26}\text{Fe}$ é o reagente e o segundo isótopo $^{54}_{25}\text{Mn}$ é o produto. O primeiro símbolo entre parênteses (d) é a partícula de impacto e o segundo símbolo ($\alpha$) representa a partícula emitida como consequência da transmutação nuclear.

***Resolução*** A abreviação indica que quando o ferro-56 é bombardeado com um núcleo de deutério, produz manganês-54 mais uma partícula $\alpha$, $^{4}_{2}\text{He}$. Assim, a equação para esta reação é

$$^{56}_{26}\text{Fe} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{54}_{25}\text{Mn}$$

***Verificação*** Confirme que a soma dos números de massa e a soma dos números atômicos sejam as mesmas nos dois lados da equação.

***Exercício*** Escreva a equação balanceada para $^{106}_{46}\text{Pd}(\alpha,\text{p})^{109}_{47}\text{Ag}$.

**Problemas semelhantes: 19.37, 19.38.**

Embora os elementos leves em geral não sejam radioativos, eles podem se tornar radioativos ao bombardear os seus núcleos com as partículas apropriadas. Como já vimos, o isótopo radioativo carbono-14 pode ser preparado bombardeando nitrogênio-14 com nêutrons. O trítio, $^{3}_{1}\text{H}$, é preparado de acordo com o seguinte bombardeamento:

$$^{6}_{3}\text{Li} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{3}_{1}\text{H} + ^{4}_{2}\alpha$$

O trítio decai com a emissão de partículas $\beta$:

$$^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{3}_{2}\text{He} + ^{\ 0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12{,}5 \text{ anos}$$

### Acelerador de partículas

Muitos isótopos sintéticos são preparados usando nêutrons como projéteis. Esta abordagem é particularmente conveniente porque os nêutrons não transportam carga elétrica e, portanto, não são repelidos pelos alvos – os núcleos. Ao contrário, quando os projéteis são partículas com carga positiva (por exemplo, prótons ou partículas $\alpha$), eles têm de ter energias cinéticas consideráveis para ultrapassar a repulsão eletrostática entre eles próprios e os núcleos-alvo. A síntese do fósforo a partir do alumínio é um exemplo:

$$^{27}_{13}\text{Al} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ^{1}_{0}\text{n}$$

Um *acelerador de partículas* usa campos elétricos e magnéticos para aumentar a energia cinética de espécies carregadas de modo que a reação ocorra (Figura 19.4). Alternar a polaridade (isto é, + e −) em placas especialmente construídas faz as partículas se acelerarem ao longo de uma trajetória em espiral. Quando estas têm a energia necessária para iniciar a reação nuclear desejada, elas são guiadas para fora do acelerador para uma colisão com a substância-alvo.

Têm sido desenvolvidos vários desenhos para aceleradores de partículas. Localizado a cerca de 90 metros de profundidade ao longo da fronteira entre a França e a Suíça, o maior acelerador do mundo, o Grande Colisor de Hádrons (GCH), mostrado na página 864, foi construído dentro de um túnel circular com cerca de 27 km de perímetro. Hoje é possível acelerar partículas a uma velocidade perto da velocidade da luz. (De acordo com a teoria da relatividade de Einstein, é impossível uma partícula mover-se *à* velocidade da luz. A única ex-

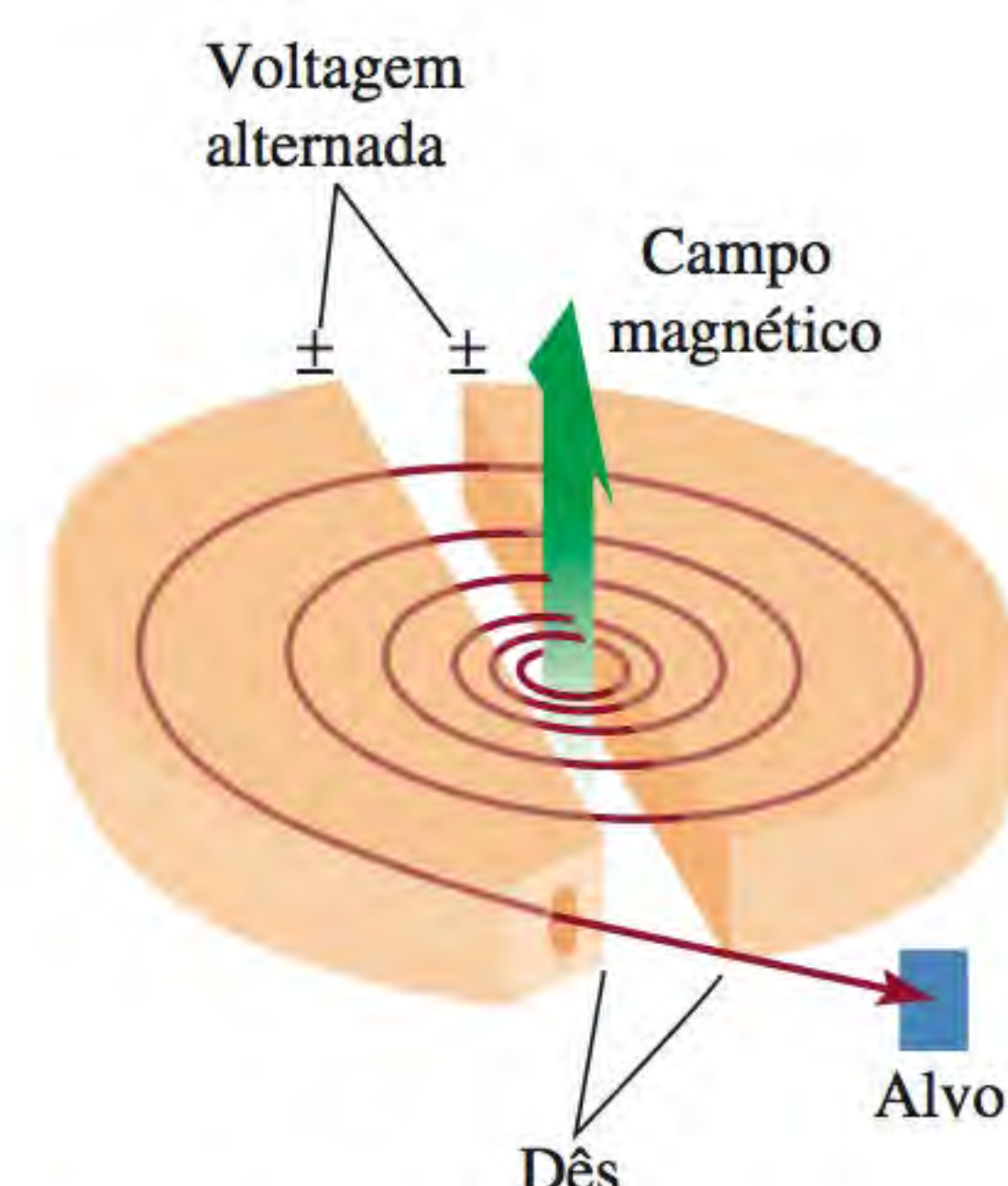



**Figura 19.4** Diagrama esquemático de um acelerador de partículas, o cíclotron. A partícula (um íon) a ser acelerada começa no centro e é forçada a mover-se em uma trajetória em espiral pela influência de campos elétricos e magnéticos até emergir a uma grande velocidade. Os campos magnéticos são perpendiculares ao plano dos dês (assim chamados devido à sua forma), que são ocos e servem de eletrodos.

ceção é o fóton, que tem massa em repouso zero.) As partículas extremamente energéticas produzidas nos aceleradores são usadas pelos físicos para arrebentar núcleos atômicos em fragmentos. O estudo dos detritos de tais desintegrações fornece informações importantes sobre a estrutura nuclear e as forças de ligação.

## Elementos transurânicos

Os aceleradores de partículas possibilitaram sintetizar os chamados ***elementos transurânicos***, *os elementos com número atômico superior a 92*. O netúnio (Z = 93) foi preparado em 1940. Desde então já foram preparados 25 outros elementos transurânicos. Todos os isótopos destes elementos são radioativos. A Tabela 19.4 apresenta os elementos transurânicos até Z = 112 e as reações pelas quais eles se formaram.

### Ilha de estabilidade

A última síntese do elemento 117 em 2010 colocou na Tabela Periódica 118 elementos já criados. Os cientistas nucleares acreditam que alguns elementos mais pesados podem ocupar uma "ilha de estabilidade", na qual os átomos têm tempos de meia-vida com uma duração mais longa (Figura 19.5). Por analogia com a estrutura eletrônica dos átomos, os núcleos atômicos podem ser idealizados como camadas concêntricas de prótons e de nêutrons. Os núcleos mais estáveis ocorrem quando as camadas mais externas estão preenchidas. Há teorias que prevêm que isso acontecerá com 184 nêutrons e 114, 120 ou 126 prótons, o centro presumido da ilha de estabilidade. Apesar das consideráveis dificuldades técnicas, os cientistas estão esperançosos de que os elementos 119, 120

**Tabela 19.4** Os elementos transurânicos

| Número atômico | Nome | Símbolo | Preparação |
|---|---|---|---|
| 93 | Netúnio | Np | ${}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}\beta$ |
| 94 | Plutônio | Pu | ${}^{239}_{93}Np \longrightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta$ |
| 95 | Amerício | Am | ${}^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{240}_{95}Am + {}^{0}_{-1}\beta$ |
| 96 | Cúrio | Cm | ${}^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$ |
| 97 | Berquélio | Bk | ${}^{241}_{95}Am + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{243}_{97}Bk + 2{}^{1}_{0}n$ |
| 98 | Califórnio | Cf | ${}^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{245}_{98}Cf + {}^{1}_{0}n$ |
| 99 | Einsteinio | Es | ${}^{238}_{92}U + 15{}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{253}_{99}Es + 7{}^{0}_{-1}\beta$ |
| 100 | Férmio | Fm | ${}^{238}_{92}U + 17{}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{255}_{100}Fm + 8{}^{0}_{-1}\beta$ |
| 101 | Mendelévio | Md | ${}^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$ |
| 102 | Nobélio | No | ${}^{246}_{96}Cm + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{254}_{102}No + 4{}^{1}_{0}n$ |
| 103 | Laurêncio | Lr | ${}^{252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \longrightarrow {}^{257}_{103}Lr + 5{}^{1}_{0}n$ |
| 104 | Rutherfórdio | Rf | ${}^{249}_{98}Cf + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{257}_{104}Rf + 4{}^{1}_{0}n$ |
| 105 | Dúbnio | Db | ${}^{249}_{98}Cf + {}^{15}_{7}N \longrightarrow {}^{260}_{105}Db + 4{}^{1}_{0}n$ |
| 106 | Seabórgio | Sg | ${}^{249}_{98}Cf + {}^{18}_{8}O \longrightarrow {}^{263}_{106}Sg + 4{}^{1}_{0}n$ |
| 107 | Bóhrio | Bh | ${}^{209}_{83}Bi + {}^{54}_{24}Cr \longrightarrow {}^{262}_{107}Bh + {}^{1}_{0}n$ |
| 108 | Hássio | Hs | ${}^{208}_{82}Pb + {}^{58}_{26}Fe \longrightarrow {}^{265}_{108}Hs + {}^{1}_{0}n$ |
| 109 | Meitnério | Mt | ${}^{209}_{83}Bi + {}^{58}_{26}Fe \longrightarrow {}^{266}_{109}Mt + {}^{1}_{0}n$ |
| 110 | Darmstádio | Ds | ${}^{208}_{82}Pb + {}^{62}_{28}Ni \longrightarrow {}^{269}_{110}Ds + {}^{1}_{0}n$ |
| 111 | Roentgênio | Rg | ${}^{209}_{83}Bi + {}^{64}_{28}Ni \longrightarrow {}^{272}_{111}Rg + {}^{1}_{0}n$ |
| 112 | Copernício | Cn | ${}^{208}_{82}Pb + {}^{70}_{30}Zn \longrightarrow {}^{277}_{112}Cn + {}^{1}_{0}n$ |

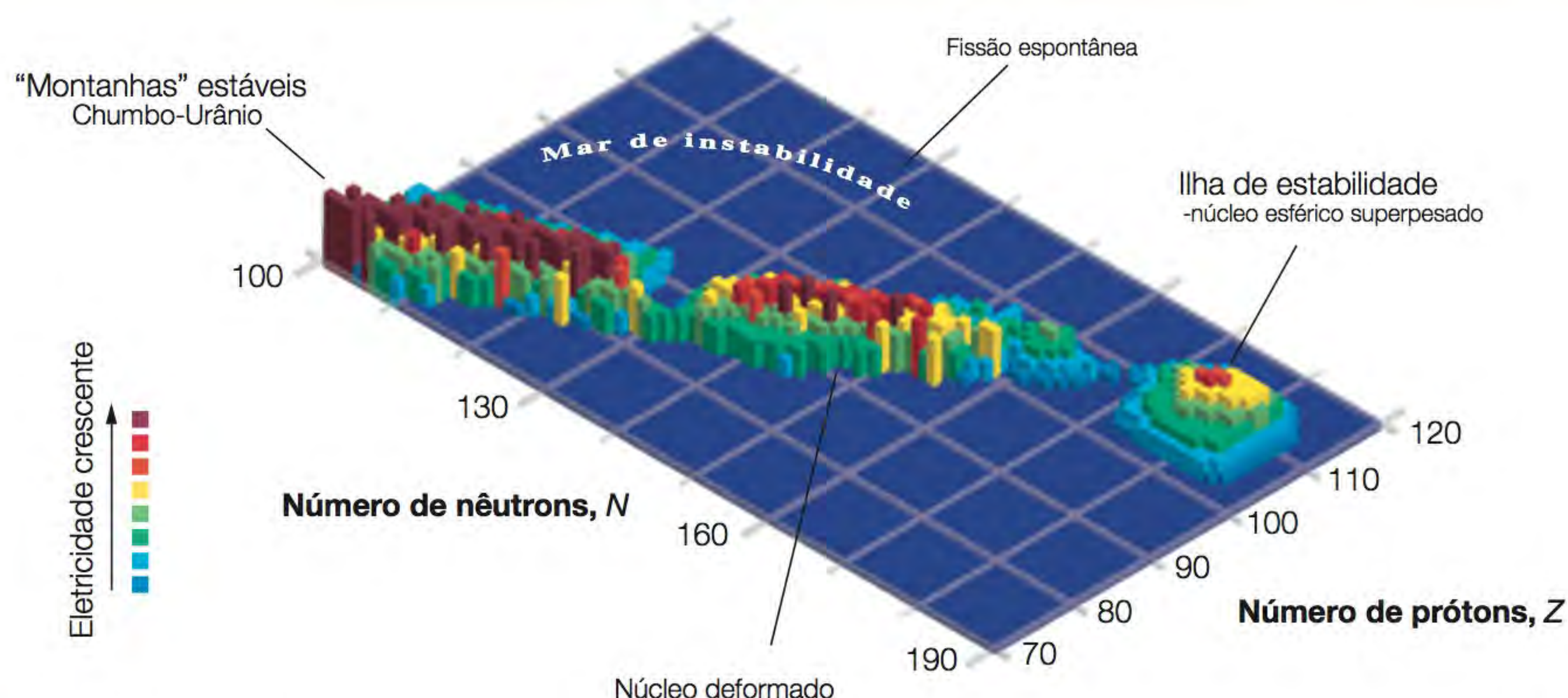



Figura 19.5 Ilha de estabilidade.

e seguintes serão um dia sintetizados. Os isótopos desses elementos podem ter tempos de meia-vida com duração de segundos, de dias ou mesmo de anos. (Em contrapartida, os elementos superpesados sintetizados até agora têm meias-vidas de frações de segundo.) É provável que eles venham a ser utilizados na indústria e na medicina. A questão intrigante para os cientistas é a seguinte: a Tabela Periódica chegará ao fim e, em caso afirmativo, onde ela terminará?

## 19.5 Fissão nuclear

A ***fissão nuclear*** é o processo no qual *um núcleo pesado (com número de massa > 200) se divide para formar núcleos menores de massa intermediária e um ou mais nêutrons.* Como o núcleo pesado é menos estável do que os seus produtos (ver Figura 19.2), este processo libera uma grande quantidade de energia.

Animação
Fissão nuclear

A primeira reação de fissão nuclear a ser estudada foi a do urânio-235 bombardeado com nêutrons lentos, cuja velocidade é comparável à das moléculas de ar à temperatura ambiente. Nestas condições, o urânio-235 sofre fissão, como mostra a Figura 19.6. Na realidade, esta reação é muito complexa: foram encontrados mais de 30 elementos entre os produtos de fissão (Figura 19.7). Uma reação representativa é

$$^{235}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{90}_{38}\text{Sr} + ^{143}_{54}\text{Xe} + 3^{1}_{0}\text{n}$$

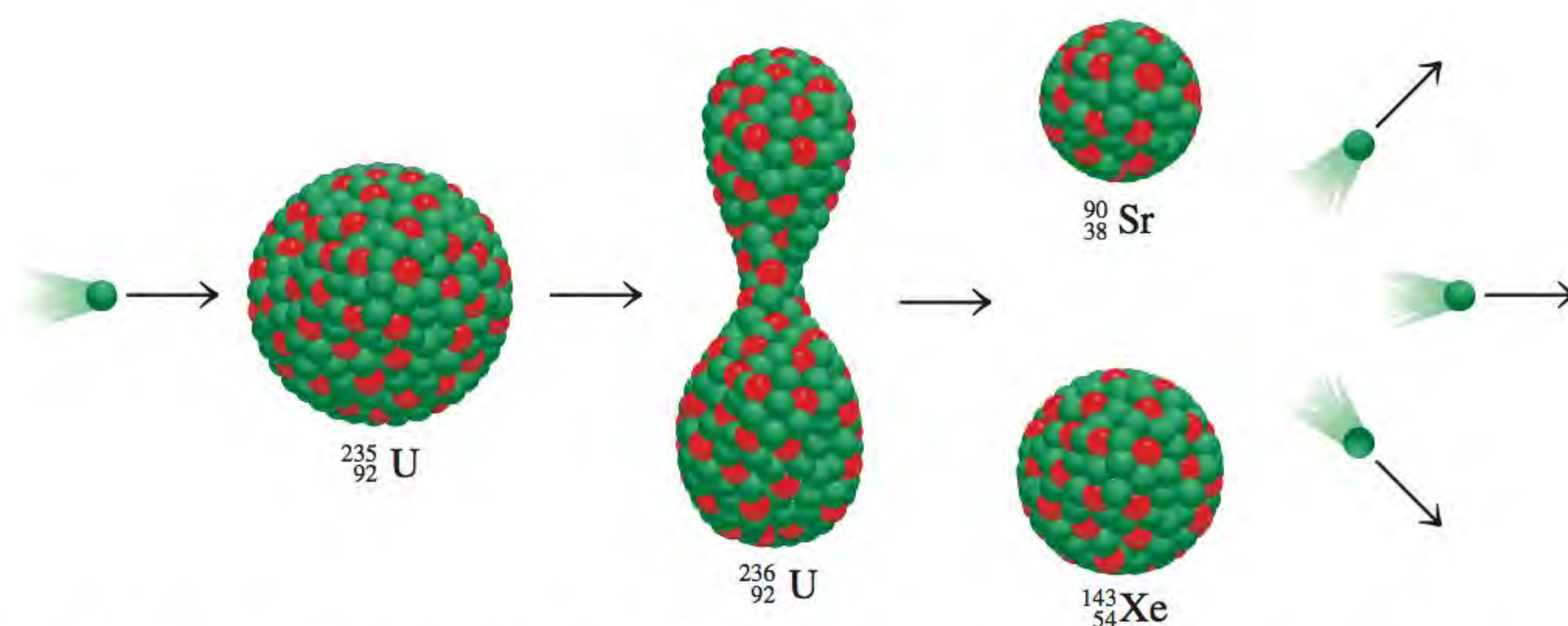
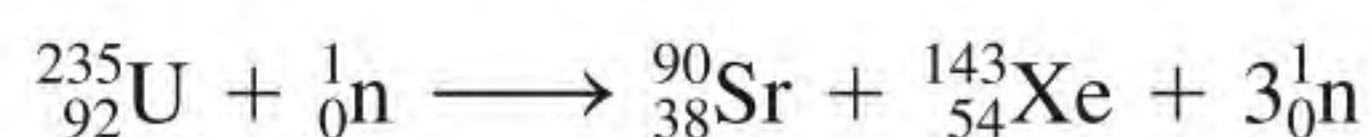



Figura 19.6 A fissão nuclear do $^{235}$U. Quando um núcleo de $^{235}$U captura um nêutron (ponto negro), sofre fissão para originar dois núcleos menores. Em média, são emitidos 2,4 nêutrons a cada núcleo de $^{235}$U que se divide.

Figura 19.7 Rendimento relativo dos produtos resultantes da fissão do $^{235}$U em função do número de massa.

**Tabela 19.5** Energias de ligação do $^{235}U$ e seus produtos de fissão

| | Energia de ligação nuclear |
|---|---|
| $^{235}U$ | $2,82 \times 10^{-10}$ J |
| $^{90}U$ | $1,23 \times 10^{-10}$ J |
| $^{143}Xe$ | $1,92 \times 10^{-10}$ J |

Embora se consiga que muitos núcleos pesados sofram fissão, apenas a fissão do urânio-235, que existe na natureza, e a do isótopo artificial plutônio-239 têm importância prática. A Tabela 19.5 mostra as energias de ligação nuclear do urânio-235 e dos seus produtos de fissão. Como a tabela mostra, a energia de ligação por núcleon do urânio-235 é menor do que a soma das energias de ligação do estrôncio-90 e do xenônio-143. Por isso, quando um núcleo de urânio-235 é partido em dois núcleos menores, é liberada uma certa quantidade de energia. Vamos fazer uma estimativa da magnitude desta energia. A diferença entre as energias de ligação dos reagentes e dos produtos é $(1,23 \times 10^{-10} + 1,92 \times 10^{-10})$ J $- (2,82 \times 10^{-10})$ J $= 3,3 \times 10^{-11}$ J por núcleo de urânio-235. Para um mol de urânio-235, a energia liberada seria $(3,3 \times 10^{-11}) \times (6,02 \times 10^{23})$ ou $2,0 \times 10^{13}$ J. Esta é uma reação extremamente exotérmica, considerando que o calor de combustão de uma tonelada de carvão é apenas cerca de $5 \times 10^{7}$ J.

O aspecto significativo da fissão do urânio-235 não é apenas a enorme quantidade de energia liberada, mas o fato de serem produzidos mais nêutrons do que os originalmente capturados no processo. Esta propriedade possibilita uma ***reação nuclear em cadeia,*** que é *uma sequência autossustentável de reações de fissão nuclear.* Os nêutrons gerados durante a fase inicial da fissão podem induzir a fissão de outros núcleos de urânio-235 que, por sua vez, produzem mais nêutrons e assim por diante. Em menos de um segundo, a reação pode tornar-se incontrolável liberando uma quantidade tremenda de calor para a vizinhança.

Para que ocorra uma reação em cadeia, tem de haver uma quantidade suficiente de urânio-235 presente na amostra para capturar os nêutrons. De outro modo, muitos dos nêutrons escaparão da amostra e a reação em cadeia não acontecerá. Nesta situação diz-se que a massa da amostra é *subcrítica*. A Figura 19.8 mostra o que acontece quando a quantidade de material fissionável é igual ou maior do que a ***massa crítica****, que é a massa mínima de material fissionável necessária para gerar uma reação nuclear em cadeia autossustentável.* Neste caso, a maior parte dos nêutrons será capturada por núcleos de urânio-235 e ocorrerá uma reação em cadeia.

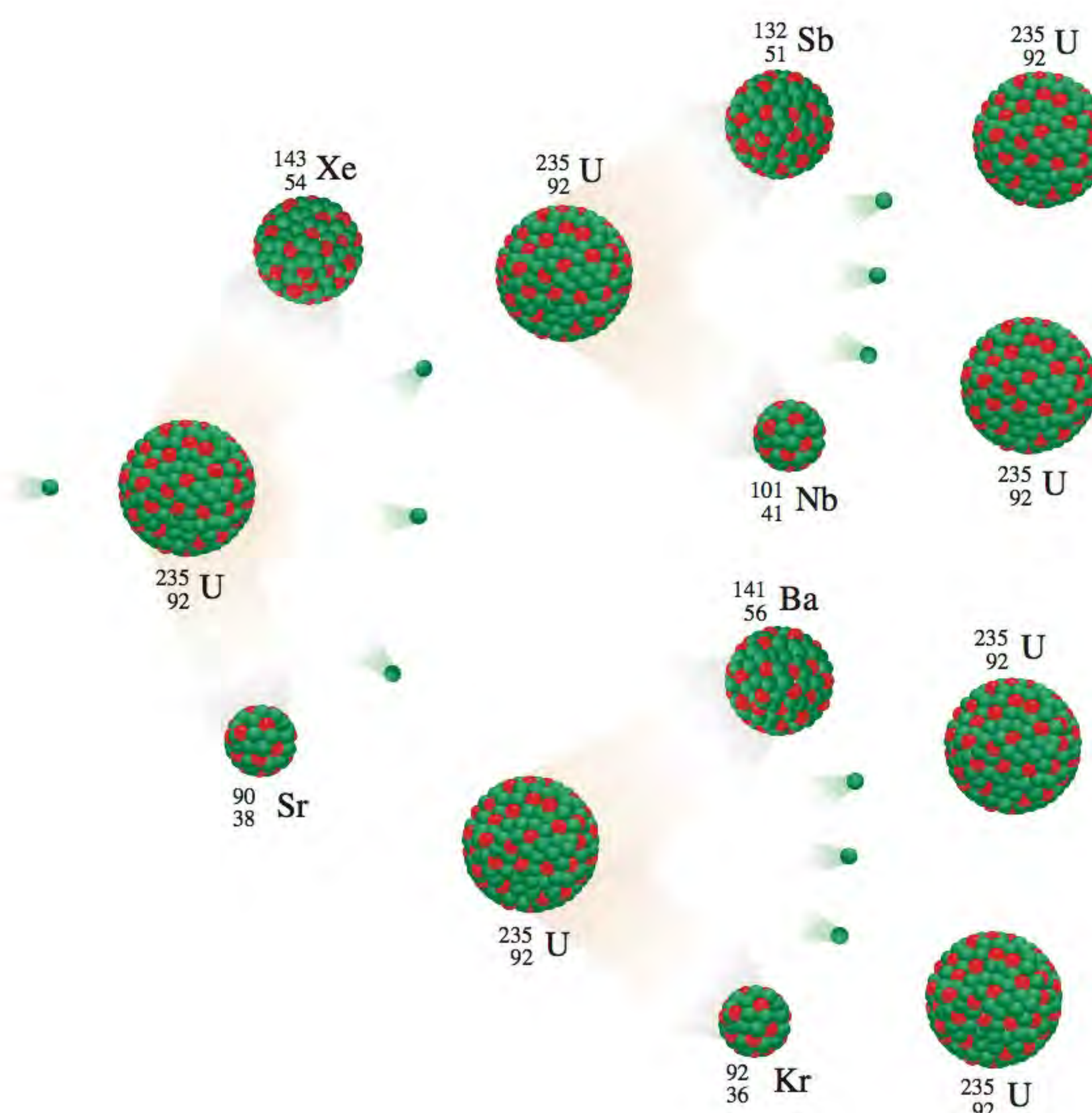



**Figura 19.8** Se estiver presente uma massa crítica, muitos dos nêutrons emitidos durante o processo de fissão serão capturados por outros núcleos de $^{235}U$ e ocorrerá uma reação em cadeia.

## Bomba atômica

A primeira aplicação da fissão nuclear foi no desenvolvimento da bomba atômica. Como é feita e detonada uma bomba destas? O fator crucial no desenho da bomba é a determinação da massa crítica para a bomba. Uma bomba atômica pequena é equivalente a 20 000 toneladas de TNT (trinitrotolueno). Como uma tonelada de TNT libera cerca de $4 \times 10^9$ J de energia, 20 000 toneladas produzirão $8 \times 10^{13}$ J. Já vimos que um mol, ou 235 g, de urânio-235 libera $2{,}0 \times 10^{13}$ J de energia quando sofre fissão. Assim, a massa do isótopo presente em uma bomba pequena deve ser pelo menos

$$235 \text{ g} \times \frac{8 \times 10^{13} \text{ J}}{2{,}0 \times 10^{13} \text{ J}} \approx 1 \text{ kg}$$

Por razões óbvias, uma bomba atômica nunca é construída com a massa crítica já presente. Em vez disso, a massa crítica é formada usando explosivos convencionais, como o TNT, para forçar as seções fissionáveis a juntarem-se, como mostra a Figura 19.9. Os nêutrons de uma fonte no centro do instrumento iniciam a reação nuclear em cadeia. O urânio-235 foi o material fissionável na bomba lançada sobre Hiroshima, Japão, no dia 6 de agosto de 1945. Na bomba que explodiu sobre Nagasaki três dias depois foi usado o plutônio-239. As reações de fissão geradas foram semelhantes nos dois casos, tal como a extensão da destruição.

Massa subcrítica de U-235
Massa subcrítica de U-235
Explosivo de TNT

**Figura 19.9** Corte transversal esquemático de uma bomba atômica. Os explosivos de TNT são acionados primeiro. A explosão força as seções de material fissionável a unirem-se para formar uma quantidade consideravelmente maior do que a massa crítica.

## Reatores nucleares

Uma aplicação pacífica mas controversa da fissão nuclear é a geração de eletricidade usando o calor de uma reação em cadeia controlada em um reator nuclear. Atualmente, os reatores nucleares fornecem cerca de 20% da energia elétrica nos Estados Unidos. Esta é uma contribuição pequena, mas não de todo desprezível, da produção de energia do país. Existem vários tipos de reatores nucleares em operação; discutiremos brevemente os aspectos principais de três deles, bem como as vantagens e os inconvenientes.

### Reatores de água leve

A maioria dos reatores nucleares nos Estados Unidos são *reatores de água leve*. A Figura 19.10 é um diagrama esquemático destes reatores e a Figura 19.11 mostra o processo de reabastecimento no núcleo de um reator nuclear.

Um aspecto importante do processo de fissão é a velocidade dos nêutrons. Os nêutrons lentos fissionam os núcleos de urânio-235 com mais eficácia do que os nêutrons rápidos. Como as reações de fissão são altamente exotérmicas, os nêutrons produzidos movem-se em geral a grandes velocidades. Para uma maior eficiência, estes têm de ser abrandados antes de serem usados para induzir a desintegração nuclear. Para alcançar este objetivo, os cientistas usam ***moderadores***, que são *substâncias que podem reduzir a energia cinética dos nêutrons.* Um bom moderador deve satisfazer vários requisitos, como ser atóxico, barato (pois são necessárias grandes quantidades) e resistente à conversão em substância radioativa por bombardeamento com nêutrons. Além disso, é vantajoso que o moderador seja um fluido de modo a ser usado também como resfriador. Nenhuma substância satisfaz todos estes requisitos, embora a água se aproxime mais do que muitas outras que foram consideradas. Os reatores nucleares que usam a água leve ($H_2O$) como moderador são chamados de reatores de água leve porque o ${}^{1}_{1}H$ é o isótopo mais leve do elemento hidrogênio.

O combustível nuclear consiste em urânio geralmente na forma do seu óxido, $U_3O_8$ (Figura 19.12). O urânio que ocorre na natureza contém cerca de 0,7% do isótopo urânio-235, que é uma concentração muito baixa para sustentar uma reação em cadeia em pequena escala. Para o funcionamento eficaz de um reator de água leve,

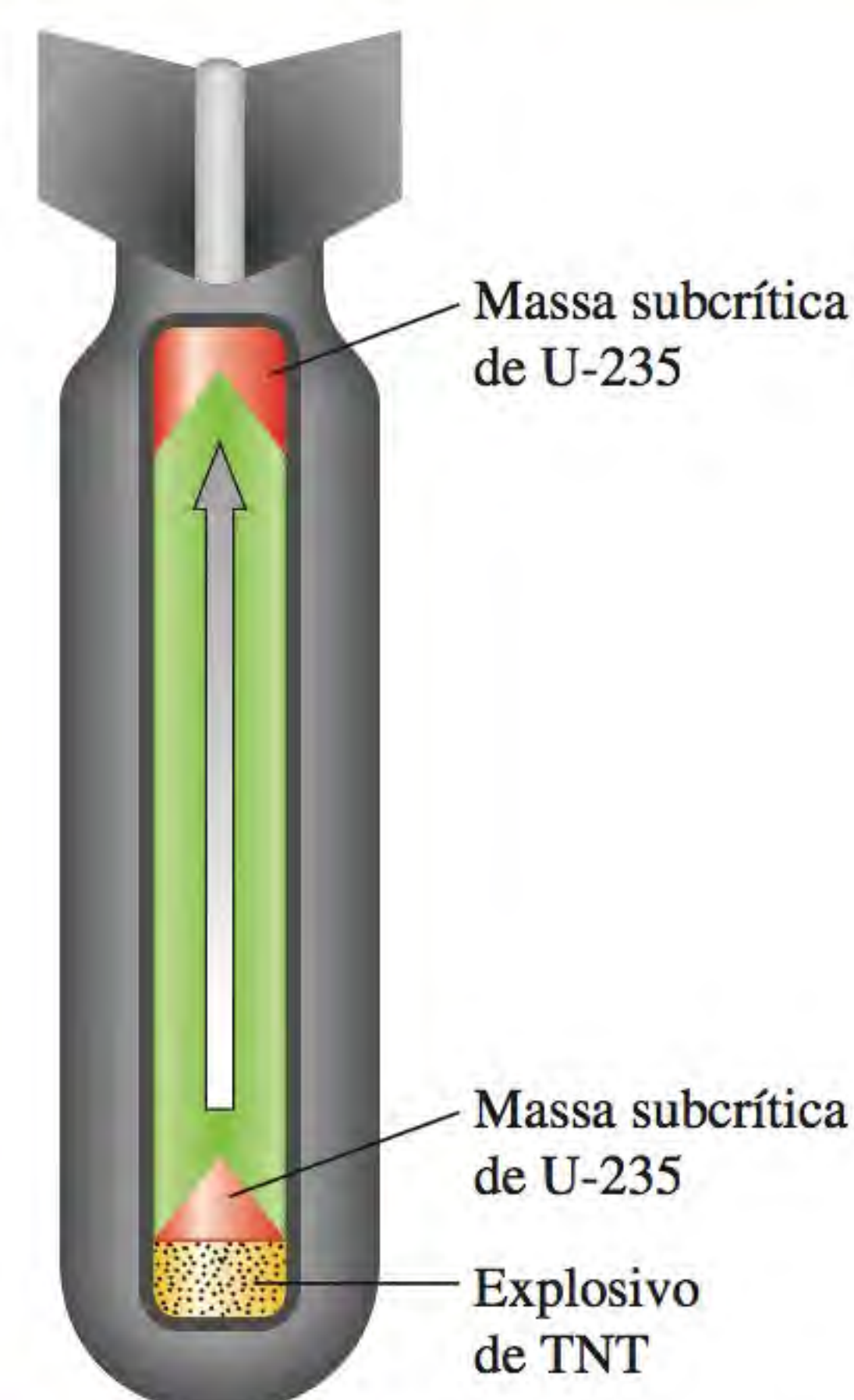



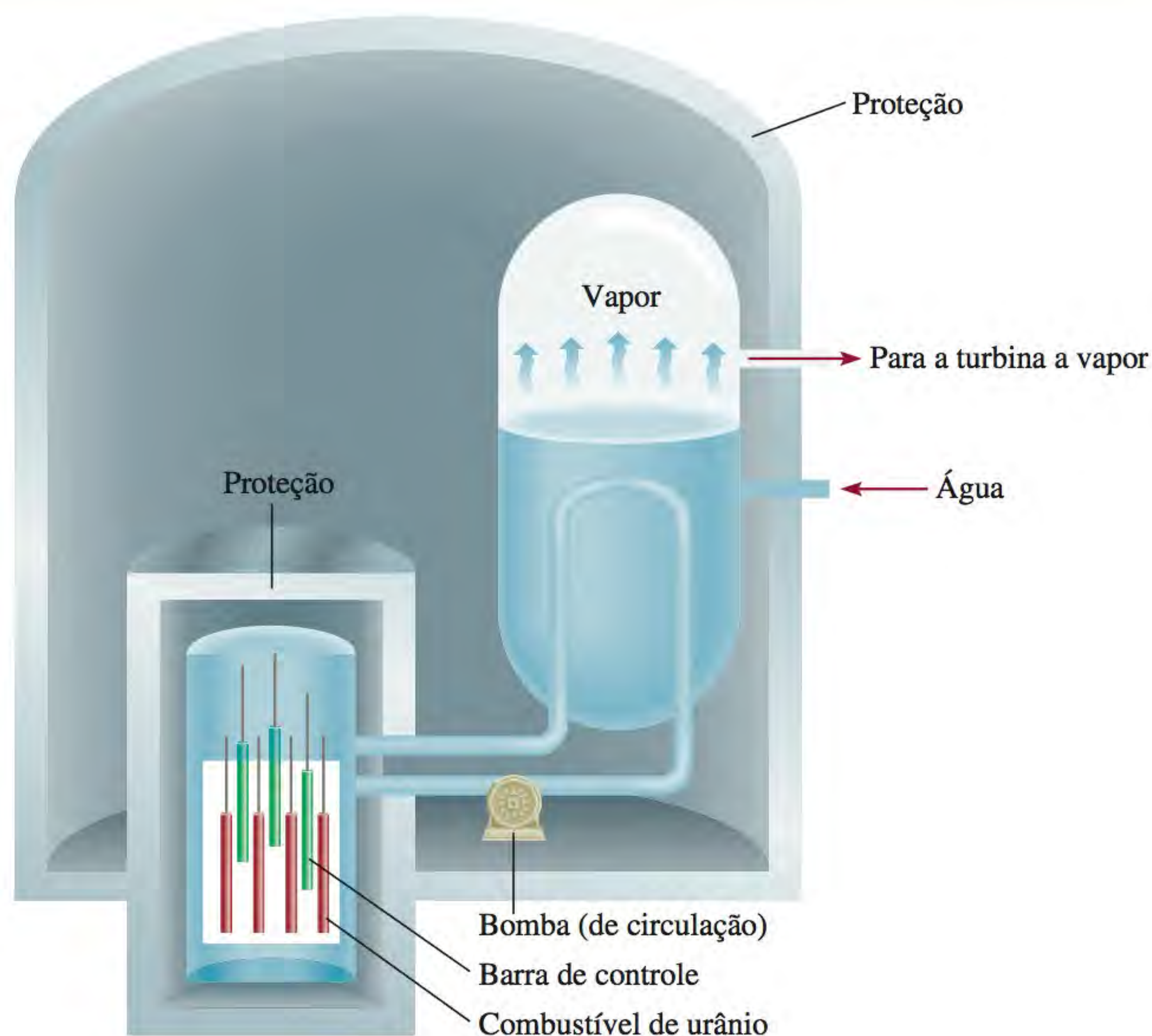
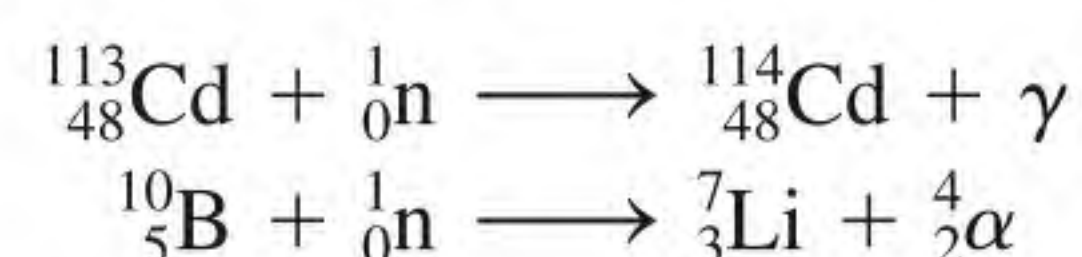
**Figura 19.10** Diagrama esquemático de um reator de fissão nuclear. O processo de fissão é controlado por barras de cádmio ou de boro. O calor liberado no processo é usado para gerar vapor para a produção de eletricidade a partir de um trocador de calor.



**Figura 19.11** Reabastecimento do núcleo de um reator nuclear.

**Figura 19.12** Óxido de urânio, $U_3O_8$.

o urânio-235 deve ser enriquecido a uma concentração de 3 ou 4%. Em princípio, a principal diferença entre uma bomba atômica e um reator nuclear é que a reação em cadeia que se dá neste último é mantida sempre sob controle. O fator limitante da velocidade da reação é o número de nêutrons presente, que pode ser controlado baixando as barras de controle de cádmio ou de boro entre os elementos de combustível. Estas barras capturam os nêutrons de acordo com as equações a seguir

$$^{113}_{48}\text{Cd} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{114}_{48}\text{Cd} + \gamma$$
$$^{10}_{5}\text{B} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{7}_{3}\text{Li} + ^{4}_{2}\alpha$$

onde $\gamma$ representa os raios gama. Sem as barras de controle, o núcleo do reator se fundiria com o calor gerado e liberaria material radioativo para o ambiente.

Os reatores nucleares têm sistemas de resfriamento bastante elaborados que absorvem o calor liberado pela reação nuclear, transferindo-o para fora do núcleo do reator, onde é usado para produzir vapor de água suficiente para fazer funcionar um gerador elétrico. Neste aspecto, uma usina nuclear é semelhante a uma usina convencional que queima combustível fóssil. Em ambos os casos, são necessárias quantidades enormes de água de resfriamento para condensar o vapor para reutilização. Assim, a maioria das usinas nucleares são construídas perto de um rio ou lago. Infelizmente, este método de resfriamento provoca a poluição térmica (ver Seção 12.4).

## Reatores de água pesada

Outro tipo de reator usa $D_2O$, ou água pesada, como moderador em vez de $H_2O$. O deutério absorve nêutrons com menos eficácia do que o hidrogênio normal. Como são absorvidos menos nêutrons, o reator é mais eficiente e não precisa de urânio enriquecido. O fato de o deutério ser um moderador menos eficaz tem um impacto negativo no funcionamento do reator, porque há maior fuga de nêutrons do reator. Contudo, esta não é uma desvantagem considerável.

A maior vantagem de um reator de água pesada é que ele elimina a necessidade de construir unidades de enriquecimento de urânio, que são muito caras. Contudo, o $D_2O$ tem de ser preparado ou por destilação fracionada ou por eletró-

lise da água comum, que pode ser muito cara considerando a quantidade de água usada em um reator nuclear. Em países onde a energia hidrelétrica é abundante, o custo de produção de $D_2O$ por eletrólise pode ser razoavelmente baixo. O Canadá é atualmente um dos poucos países que usa com sucesso reatores de água pesada. O fato de não ser necessário urânio enriquecido em um reator de água pesada permite ao país gozar os benefícios da energia nuclear sem ter de fazer um trabalho que está associado à tecnologia das armas.

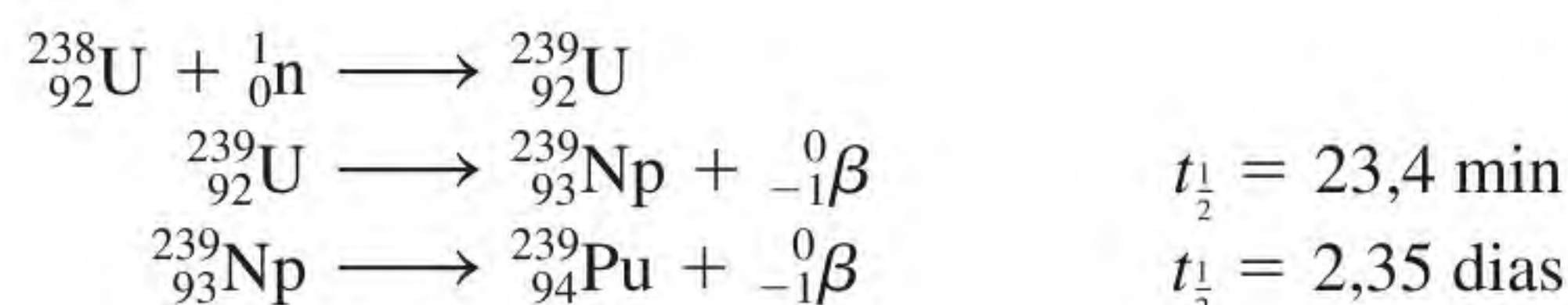
**Figura 19.13** O brilho vermelho do óxido de plutônio radioativo, $PuO_2$.

O plutônio-239 forma o óxido de plutônio, que pode ser facilmente separado do urânio.

## Reatores regeneradores

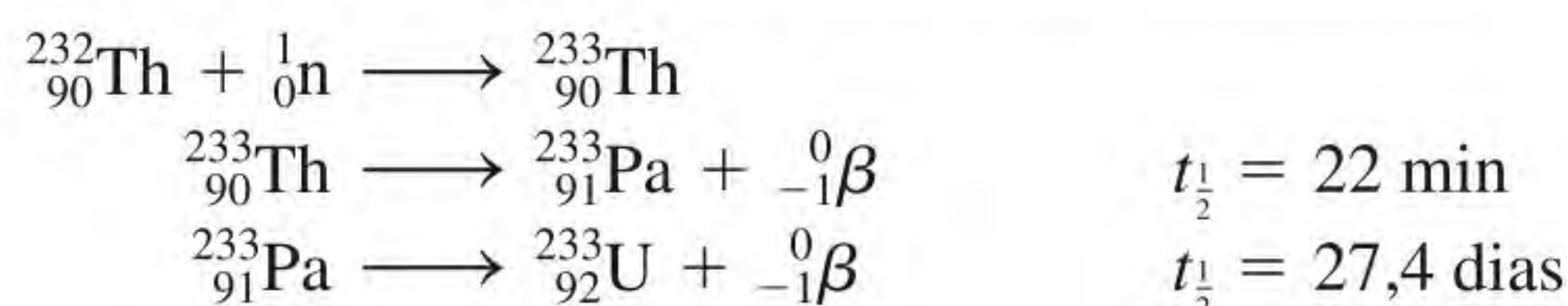
Um ***reator regenerador*** usa combustível de urânio, mas diferentemente de um reator nuclear convencional, *produz mais materiais fissionáveis do que consome.*

Sabemos que quando o urânio-238 é bombardeado com nêutrons rápidos, ocorrem as seguintes reações:

$$^{238}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{239}_{92}\text{U}$$
$$^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\text{Np} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 23{,}4 \text{ min}$$
$$^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 2{,}35 \text{ dias}$$

Deste modo, o urânio-238 que não sofre fissão é transmutado no isótopo fissionável plutônio-239 (Figura 19.13).

Em um reator regenerador típico, o combustível nuclear que contém urânio-235 ou plutônio-239 é misturado com urânio-238 de modo que a regeneração ocorre dentro do reator. A cada núcleo de urânio-235 (ou plutônio-239) que sofre fissão, mais de um nêutron é capturado pelo urânio-238 para gerar o plutônio-239. Assim, a quantidade de material fissionável pode ser acumulada gradualmente à medida que o combustível nuclear inicial é consumido. Demora cerca de 7 a 10 anos para regenerar a quantidade de material necessária para reabastecer o reator original e para abastecer outro reator de tamanho semelhante. Este intervalo é chamado de *tempo de duplicação.*

Outro isótopo fértil é o $^{232}_{90}\text{Th}$. Ao capturar nêutrons lentos, o tório é transmutado em urânio-233 que, tal como o urânio-235, é um isótopo fissionável:

$$^{232}_{90}\text{Th} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{233}_{90}\text{Th}$$
$$^{233}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{233}_{91}\text{Pa} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 22 \text{ min}$$
$$^{233}_{91}\text{Pa} \longrightarrow ^{233}_{92}\text{U} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 27{,}4 \text{ dias}$$

O urânio-233 ($t_{\frac{1}{2}} = 1{,}6 \times 10^5$ anos) é suficientemente estável para armazenamento de longo prazo.

Embora as quantidades de urânio-238 e de tório-232 na crosta terrestre sejam relativamente grandes (4 ppm e 12 ppm em massa, respectivamente), o desenvolvimento de reatores regeneradores tem sido muito lento. Hoje, os Estados Unidos não têm um único reator regenerador em funcionamento e apenas alguns foram construídos em outros países, como França e Rússia. Um problema é econômico: a construção dos reatores regeneradores é mais cara do que a dos reatores convencionais. Há também mais dificuldades técnicas associadas com a construção destes reatores. Como resultado, o futuro dos reatores regeneradores, pelo menos nos Estados Unidos, é incerto.

## Problemas da energia nuclear

Muitas pessoas, incluindo os ambientalistas, consideram a fissão nuclear um método indesejável de produção de energia. Diversos produtos de fissão, como o estrôncio-90, são isótopos radioativos perigosos com tempos de meia-vida longas. O plutônio-239, usado como combustível nuclear e produzido nos reatores regeneradores, é uma das substâncias mais tóxicas que se conhece, sendo um emissor $\alpha$ com um tempo de meia-vida de 24 400 anos.

O Plutônio, além de radioativo, é quimicamente tóxico.

QUÍMICA EM AÇÃO

## O reator de fissão da natureza

Tudo começou com uma análise de rotina na usina de processamento de combustível nuclear em Pierrelatte, na França, em maio de 1972. Um membro do pessoal estava verificando a razão isotópica de urânio-235 para urânio-238 em um minério de urânio e obteve um resultado intrigante. Há muito tempo se sabia que a ocorrência natural relativa do urânio-235 e do urânio-238 é de 0,7202% e 99,2798%, respectivamente. Neste caso, contudo, a quantidade de urânio-235 presente era de apenas 0,7171%. Isso parece um desvio muito pequeno, mas as medições eram tão precisas que esta diferença foi considerada altamente significativa. O minério tinha vindo da mina de Oklo na República do Gabão, um pequeno país na costa ocidental da África. Análises subsequentes de outras amostras mostraram que algumas continham ainda menos urânio-235, em alguns casos apenas 0,44%.

A explicação lógica para estas baixas porcentagens de urânio-235 foi que uma fissão nuclear na mina deve ter consumido parte do isótopo urânio-235. Mas como isso aconteceu? Há várias condições favoráveis à ocorrência desta reação de fissão nuclear. Na presença de água pesada, por exemplo, é possível ocorrer uma reação em cadeia com urânio não enriquecido. Sem água pesada, esta reação de fissão ainda poderia ocorrer se o minério de urânio e o moderador estivessem dispostos de acordo com algumas condicionantes geométricas específicas no local da reação. Ambas as possibilidades parecem muito rebuscadas. A explicação mais plausível é a seguinte: o minério de urânio originalmente presente na mina era enriquecido em urânio-235 e daí ocorreu uma reação de fissão com água leve, como em um reator convencional.

Conforme mencionado, a abundância natural do U-235 é 0,7202%, mas ela não foi sempre assim tão baixa. Os tempos de meia-vida do U-235 e do U-238 são 700 milhões e 4,5 bilhões de anos, respectivamente. Isso significa que o U-235 deve ter sido *mais* abundante no passado, porque tem uma meia-vida mais curta. De fato, na época em que a Terra se formou, a abundância do U-235 era de 17%! Como a concentração mais baixa necessária para o funcionamento de um reator de fissão é de 1%, pode ter ocorrido uma reação nuclear em cadeia há 400 milhões de anos. Analisando as quantidades de produtos de fissão radioativos deixados no minério, os cientistas concluíram que o "reator" do Gabão funcionou há cerca de 2 bilhões de anos.

Ter uma amostra de urânio enriquecido é apenas um dos requisitos para iniciar uma reação em cadeia controlada. Deve também ter havido uma quantidade de minério suficiente e um moderador apropriado. Parece que, como resultado de uma transformação geológica, o minério de urânio era constantemente transportado para a região de Oklo para produzir depósitos concentrados. O moderador necessário para o processo de fissão era a água, presente como água de cristalização no minério sedimentar.

Fotografia mostrando o local do reator nuclear natural (canto inferior direito) em Oklo, República do Gabão.

Assim, em uma série de acontecimentos extraordinários, um reator de fissão nuclear natural já funcionava quando apareceram as primeiras formas de vida na Terra. Como acontece muitas vezes nas proezas científicas, os humanos não são necessariamente os inovadores, mas meramente os imitadores da natureza.

Os acidentes também representam muitos perigos. Um acidente no reator em Three Mile Island, na Pensilvânia, em 1979 foi o primeiro a alertar para os problemas potenciais das usinas nucleares. Neste incidente, pouca radiação escapou do reator, mas a usina permaneceu fechada durante mais de uma década enquanto eram feitos reparos e eram estudadas questões de segurança. Apenas alguns anos depois, em 26 de abril de 1986, um reator da usina de Chernobyl na

Ucrânia ficou fora de controle. O incêndio e a explosão que se seguiu liberaram muito material radioativo para o ambiente. As pessoas que trabalhavam próximo da usina morreram em um intervalo de semanas como resultado da exposição à radiação intensa. Passados 25 anos, ainda não se sabe quantas pessoas morreram com tumores desenvolvidos pela radiação. As estimativas variam entre alguns milhares e centenas de milhares. O último grande acidente em uma usina nuclear ocorreu em Fukushima, no Japão, em 11 de março de 2011. Um forte terremoto, seguido de um *tsunami* destrutivo, danificou seriamente os reatores nucleares na usina. Os efeitos nocivos a longo prazo da liberação de radiação para o ambiente ainda não estão completamente avaliados, mas acredita-se serem comparáveis aos de Chernobyl.

Além do risco de acidentes, o problema do tratamento dos resíduos radioativos ainda não foi resolvido de modo satisfatório mesmo nas usinas nucleares que funcionam com segurança. Foram feitas muitas sugestões sobre onde armazenar ou eliminar os resíduos nucleares, incluindo o enterramento subterrâneo, o enterramento abaixo do assoalho oceânico e o armazenamento em formações geológicas profundas. Mas nenhum destes locais provou ser absolutamente seguro a longo prazo. A liberação de materiais radioativos para as águas subterrâneas, por exemplo, pode pôr em perigo as comunidades da vizinhança. O local ideal de armazenamento parece ser o Sol, onde um pouco mais de radiação faria pouca diferença, mas este tipo de operação exige 100% de confiabilidade na tecnologia espacial.

Devido aos problemas já ocorridos, o futuro dos reatores nucleares não é claro. O que foi em tempos aclamado como a solução última das nossas necessidades energéticas no século XXI está agora sendo debatido e questionado pela comunidade científica e pela população em geral. Parece que a controvérsia continuará por algum tempo.

Vidro fundido é derramado sobre resíduos nucleares antes do enterramento.

### Revisão de conceitos

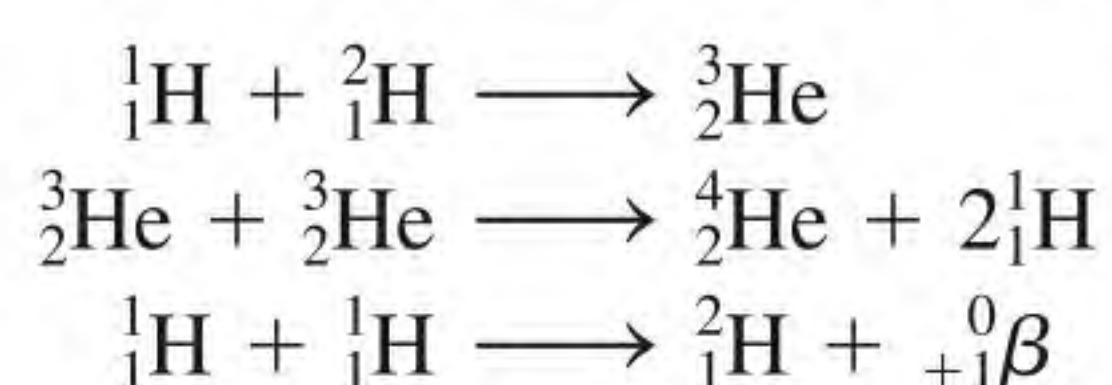
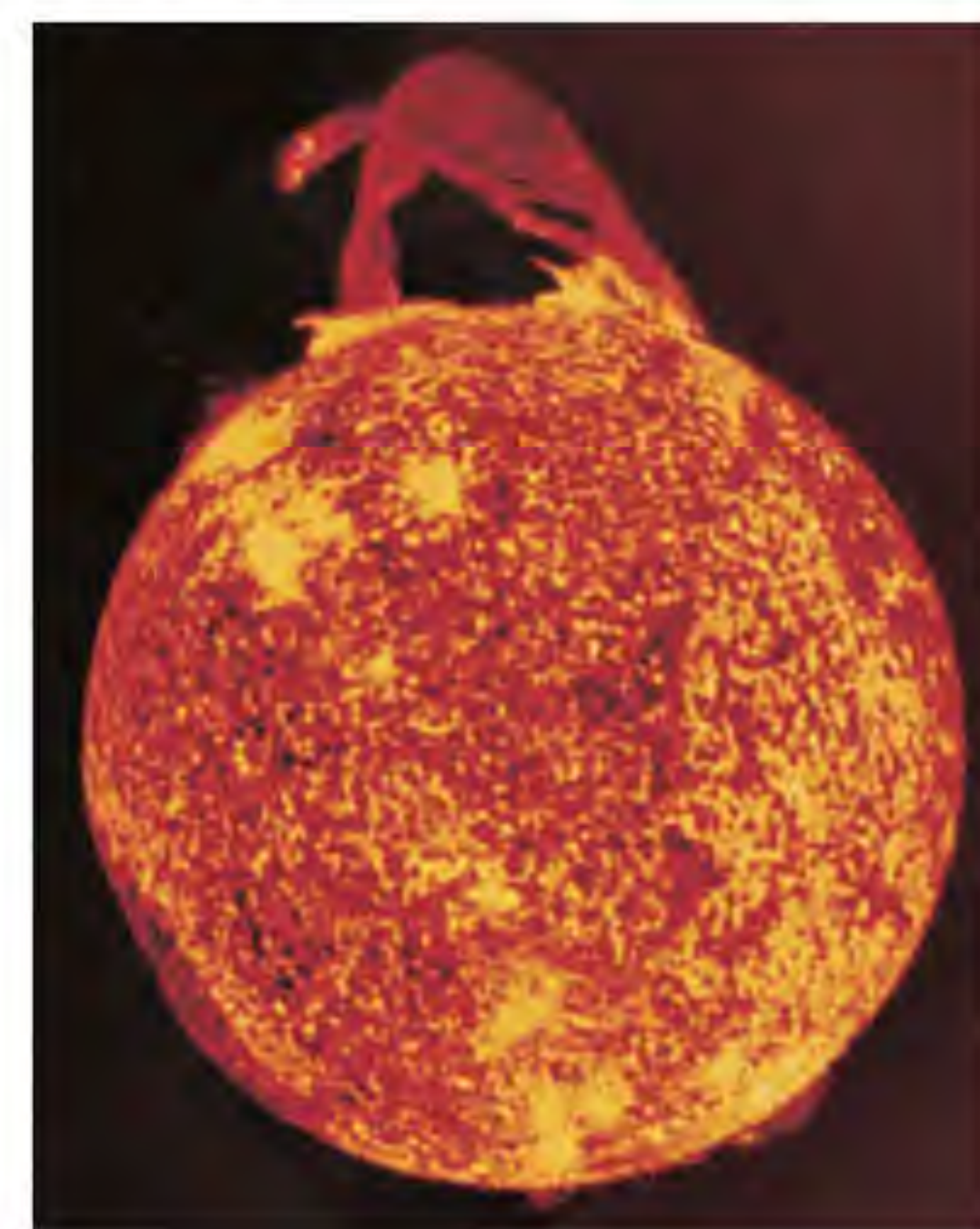
Por que compostos de boro são frequentemente adicionados aos reatores nucleares danificados como os de Fukushima, no Japão?

## 19.6 Fusão nuclear

Ao contrário do processo de fissão nuclear, a ***fusão nuclear***, *a combinação de núcleos pequenos em núcleos maiores,* está em grande parte livre do problema de eliminação de resíduos.

A Figura 19.2 mostrou que, para os elementos mais leves, a estabilidade nuclear aumenta com o aumento do número de massa. Este comportamento sugere que se dois núcleos leves se combinarem ou se fundirem para formar um núcleo maior (mais estável), será liberada uma quantidade apreciável de energia no processo. Esta é a base da investigação em curso sobre o aproveitamento da fusão nuclear para a produção de energia.

A fusão nuclear ocorre constantemente no Sol. O Sol é feito essencialmente de hidrogênio e hélio. No seu interior, onde as temperaturas atingem cerca de 15 milhões de graus Celsius, crê-se que ocorrem as seguintes reações de fusão:

$$
\begin{aligned}
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} \\
{}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} &\longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2{}^{1}_{1}\mathrm{H} \\
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{0}_{+1}\beta
\end{aligned}
$$

Como as *reações de fusão acontecem apenas em temperaturas muito altas*, elas são muitas vezes chamadas de ***reações termonucleares***.

A fusão nuclear mantém a temperatura no interior do sol em cerca de 15 milhões de graus Celsius.

## Reatores de fusão

Uma preocupação importante na escolha do processo de fusão apropriado para a produção de energia é a temperatura necessária a fim de realizar o processo. Algumas reações promissoras são

| Reação | Energia liberada |
|---|---|
| ${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H$ | $4,9 \times 10^{-13}$ J |
| ${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$ | $2,8 \times 10^{-12}$ J |
| ${}^{6}_{3}Li + {}^{2}_{1}H \longrightarrow 2{}^{4}_{2}He$ | $3,6 \times 10^{-12}$ J |

Estas reações acontecem a temperaturas extremamente elevadas, na ordem dos 100 milhões de graus Celsius, para ultrapassar as forças repulsivas entre os núcleos. A primeira reação é particularmente atraente porque o fornecimento de deutério mundial é quase inesgotável. O volume total de água na Terra é cerca de $1,5 \times 10^{21}$ L. Como a abundância natural do deutério é $1,5 \times 10^{-2}\%$, a quantidade total de deutério é aproximadamente $4,5 \times 10^{21}$ g, ou $5,0 \times 10^{15}$ toneladas. O custo da preparação do deutério é mínimo comparado com o valor da energia liberada pela reação.

Ao contrário do processo de fissão, a fusão nuclear parece uma fonte de energia promissora, pelo menos "no papel". Embora a poluição térmica seja um problema, a fusão tem as seguintes vantagens: (1) os combustíveis são baratos e quase inesgotáveis e (2) o processo produz poucos resíduos radioativos. Se uma máquina de fusão for desligada, ela para automaticamente, sem qualquer perigo de fusão da instalação.

Se a fusão nuclear é assim tão boa, por que ainda não há um reator de fusão produzindo energia? Embora dominemos o conhecimento científico para projetar tal reator, as dificuldades técnicas ainda não foram resolvidas. O problema básico é encontrar um processo para manter os núcleos juntos durante um tempo suficiente e a uma temperatura apropriada para que ocorra a fusão. A temperaturas de cerca de 100 milhões de graus Celsius, as moléculas não podem existir e a maioria dos átomos perde seus elétrons. Este *estado da matéria, uma mistura gasosa de íons positivos e elétrons,* é chamada de ***plasma***. Encontrar um recipiente para este plasma é um problema e tanto. Que recipiente sólido poderá existir a esta temperatura? Nenhum, a não ser que a quantidade de plasma seja pequena; no entanto, a superfície sólida resfriaria imediatamente a amostra e anularia a reação de fusão. Uma maneira de resolver este problema é usar o *confinamento magnético*. Como o plasma consiste em partículas carregadas que

Plasma

Ímã

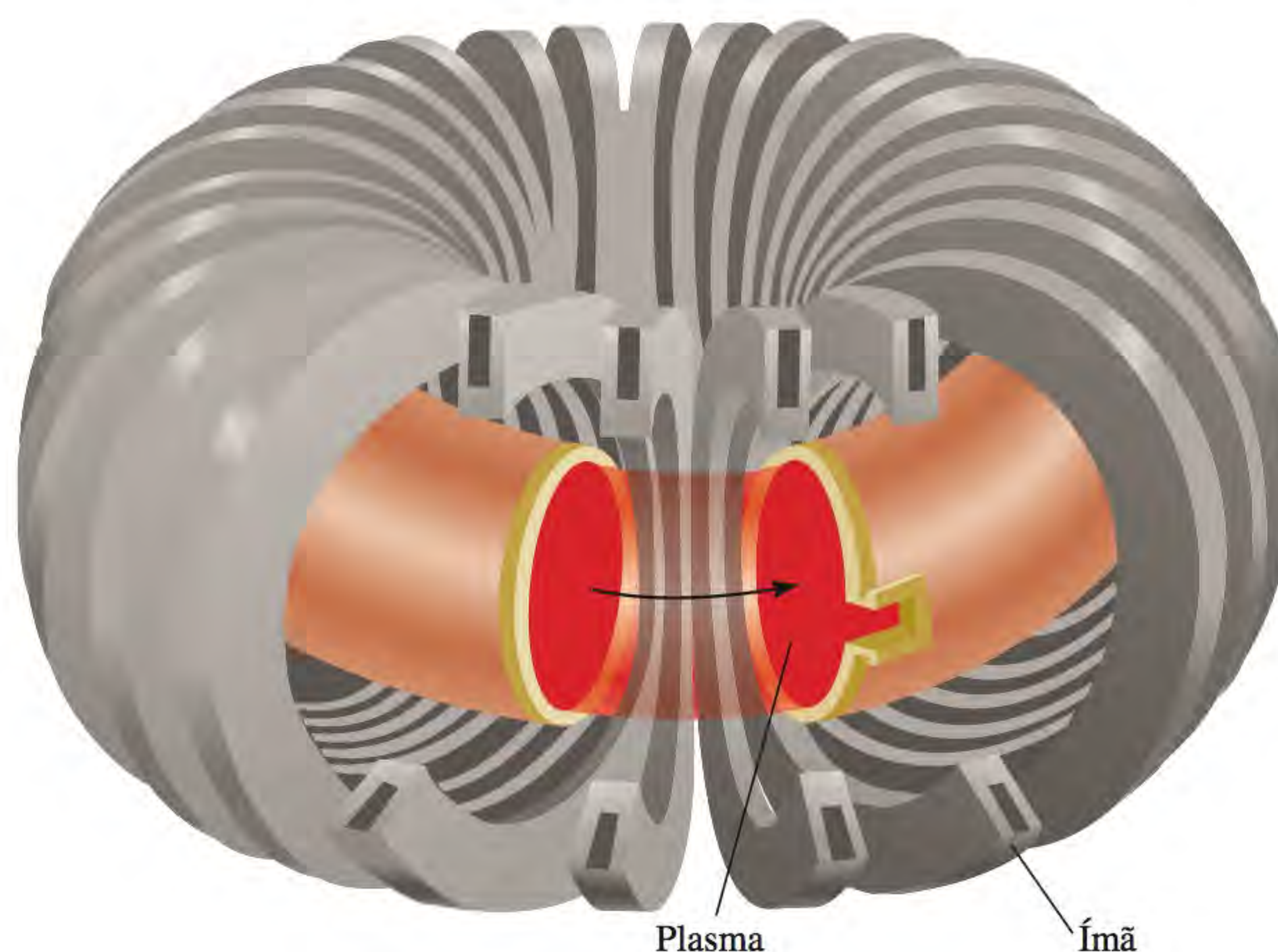



**Figura 19.14** Confinamento magnético de plasma chamado tokamak.

**Figura 19.15** Esta reação de fusão em pequena escala foi criada no Lawrence Livermore National Laboratory usando um dos lasers mais poderosos do mundo, o laser Nova.

se movem a grandes velocidades, um campo magnético exerceria força sobre ele. Como mostra a Figura 19.14, o plasma move-se por um túnel com a forma de um *donut*, confinado por um campo magnético complexo. Assim, o plasma nunca entra em contato com as paredes do recipiente.

Outro projeto promissor emprega lasers de alta energia para iniciar a reação de fusão. Em ensaios experimentais, uma série de feixes laser transfere energia a uma pequena pastilha de combustível, aquecendo-a e fazendo-a *implodir*, isto é, convergir para o interior de todos os lados, comprimindo o plasma a um volume muito pequeno (Figura 19.15). Consequentemente, ocorre a fusão. Tal como a abordagem do confinamento magnético, a fusão a laser apresenta diversas dificuldades técnicas que ainda têm de ser ultrapassadas antes de sua aplicação prática em grande escala.

## Bomba de hidrogênio

Os problemas técnicos inerentes ao planejamento de um reator de fusão nuclear não afetam a produção de uma bomba de hidrogênio, também chamada de bomba termonuclear. Neste caso, o objetivo é toda a energia e nenhum controle. As bombas de hidrogênio não contêm hidrogênio gasoso ou deutério gasoso, mas sim deutereto de lítio sólido (LiD), que pode ser convenientemente compactado. A detonação de uma bomba de hidrogênio dá-se em duas fases – primeiro, uma reação de fissão e depois uma reação de fusão. A temperatura necessária para a fusão é atingida com uma bomba atômica. Imediatamente após a explosão da bomba atômica, ocorrem as reações de fusão seguintes, liberando grandes quantidades de energia (Figura 19.16):

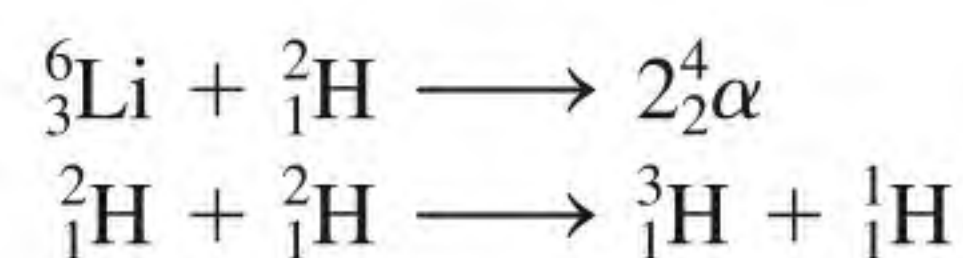
$$^{6}_{3}\text{Li} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow 2^{4}_{2}\alpha$$
$$^{2}_{1}\text{H} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{3}_{1}\text{H} + ^{1}_{1}\text{H}$$

Não há massa crítica em uma bomba de fusão e a força da explosão é limitada apenas pela quantidade de reagentes presentes. As bombas termonucleares são descritas como “mais limpas” do que as bombas atômicas porque os únicos isótopos radioativos que produzem são o trítio, que é um emissor $\beta$ fraco ($t_{\frac{1}{2}} = 12{,}5$ anos), e os produtos do iniciador da fissão. Os seus efeitos destruidores no ambiente podem ser agravados, contudo, ao incorporar na construção algum material não fissionável, como o cobalto. Pelo bombardeamento com nêutrons, o cobalto-59 converte-se em cobalto-60, que é um emissor $\gamma$ muito forte, com um tempo de meia-vida de 5,2 anos. A presença de isótopos radioativos de cobalto nos resíduos ou nas poeiras residuais de uma explosão termonuclear poderia ser fatal aos sobreviventes do choque inicial.

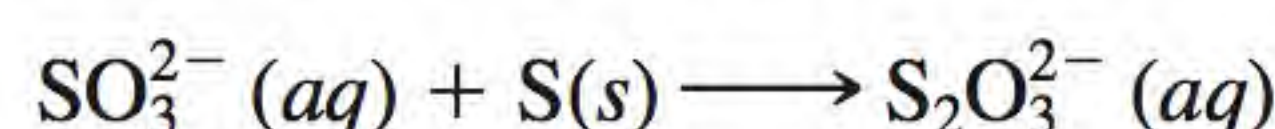
**Figura 19.16** A explosão de uma bomba termonuclear.

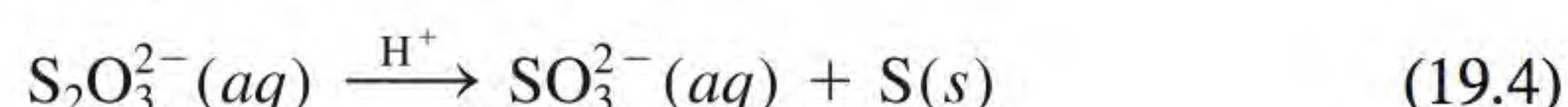
## 19.7 Aplicações dos isótopos

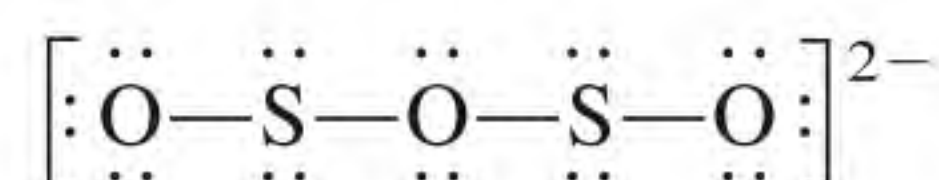
Os isótopos radioativos, tal como os estáveis, têm muitas aplicações na ciência e na medicina. Já descrevemos o uso de isótopos no estudo de mecanismos de reação (ver Seção 13.5) e na datação de artefatos (página 588 e Seção 19.3). Nesta seção discutiremos mais exemplos.

### Determinação estrutural

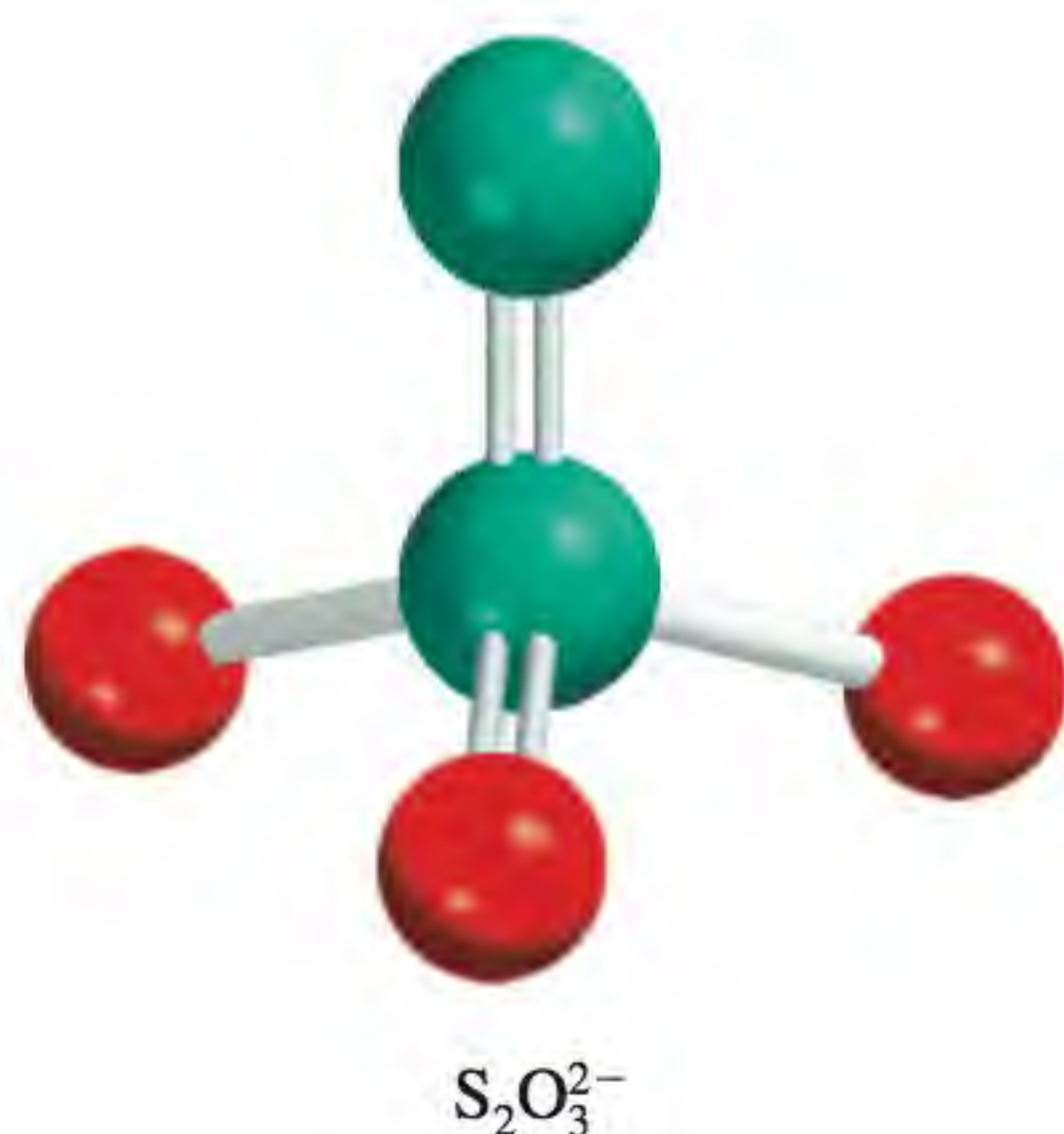
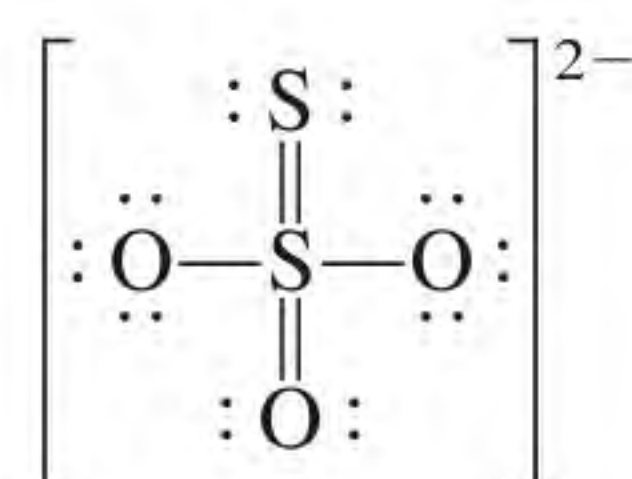
A fórmula do íon tiossulfato é $S_2O_3^{2-}$. Durante anos os químicos não tinham certeza se os dois átomos de enxofre ocupavam posições equivalentes no íon. O íon tiossulfato é preparado por tratamento do íon sulfito com enxofre elementar:

$$SO_3^{2-}(aq) + S(s) \longrightarrow S_2O_3^{2-}(aq)$$

Quando o tiossulfato é tratado com ácido diluído, a reação é revertida. O íon sulfito é regenerado e o enxofre elementar precipita:

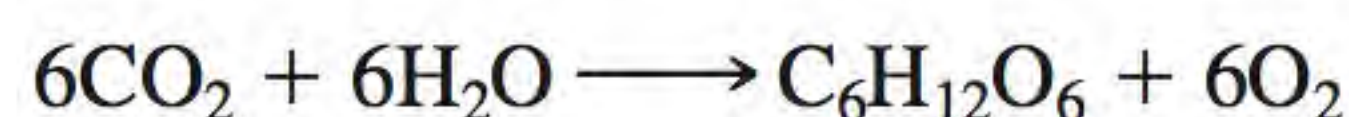
$$S_2O_3^{2-}(aq) \xrightarrow{H^+} SO_3^{2-}(aq) + S(s) \qquad (19.4)$$

Se esta sequência for iniciada com enxofre elementar enriquecido com o isótopo radioativo enxofre-35, o isótopo funciona como um marcador para os átomos de S. Todos os marcadores encontram-se no enxofre precipitado da Equação (19.4), mas nenhuma delas aparece nos íons sulfito finais. Certamente, os dois átomos de enxofre no $S_2O_3^{2-}$ não são estruturalmente equivalentes, como seria o caso se a estrutura fosse

$$\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^{2-}$$

De outro modo, o isótopo radioativo estaria presente tanto no precipitado de enxofre elementar quanto no íon sulfito. Com base em estudos espectroscópicos, sabemos hoje que a estrutura do íon tiossulfato é

$$\left[\begin{array}{ccc} & :S: & \\ & \| & \\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}- & S & -\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \\ & \| & \\ & :O: & \end{array}\right]^{2-}$$

$S_2O_3^{2-}$

### Estudo da fotossíntese

O estudo da fotossíntese é também rico em aplicações de isótopos. A reação global da fotossíntese pode ser representada como

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Na Seção 13.5 aprendemos que o isótopo $^{18}O$ foi usado para determinar a fonte de $O_2$. O isótopo radioativo $^{14}C$ ajudou a determinar o percurso do carbono na fotossíntese. Começando com $^{14}CO_2$, foi possível isolar os produtos intermediários durante a fotossíntese e medir a quantidade de radioatividade de cada composto que continha carbono. Deste modo, foi possível acompanhar o percurso do $CO_2$ pelos vários compostos intermediários até o carboidrato. *Os isótopos, especialmente os isótopos radioativos usados para seguir o percurso de um elemento em um processo químico ou biológico,* são chamados de ***marcadores***.

### Isótopos na medicina

Os marcadores também são usados para diagnóstico na medicina. O sódio-24 (um emissor $\beta$ com tempo de meia-vida de 14,8 h) injetado na corrente sanguínea como uma solução de sal pode ser monitorado para estudar o fluxo do sangue e

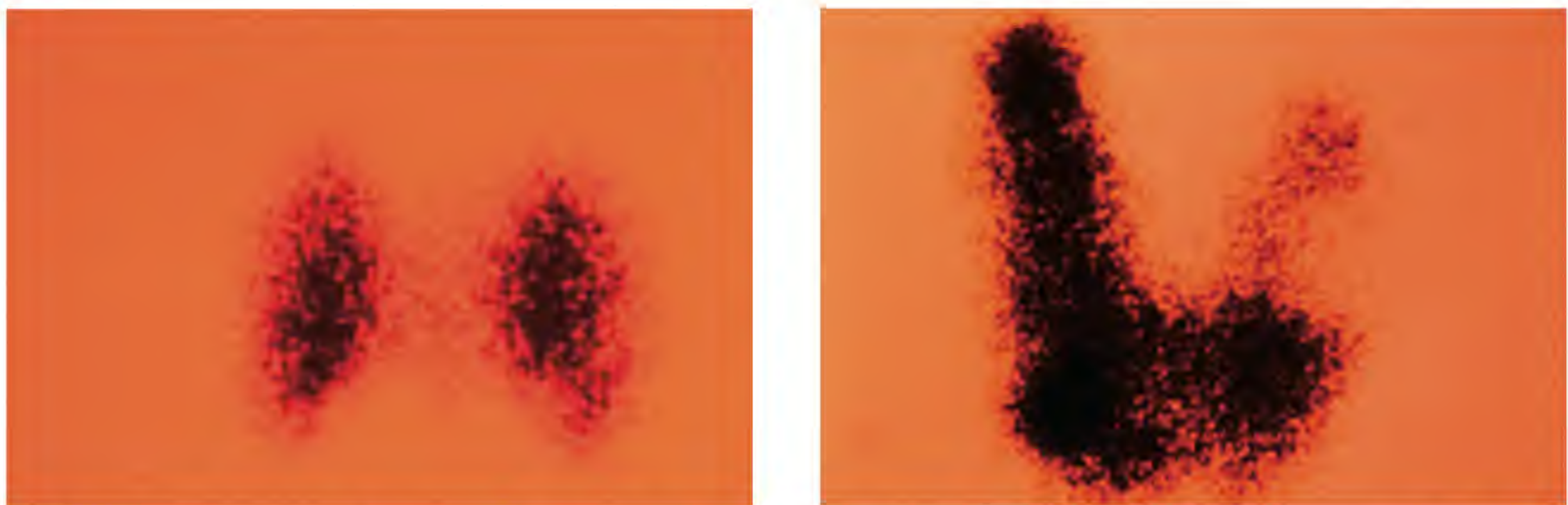
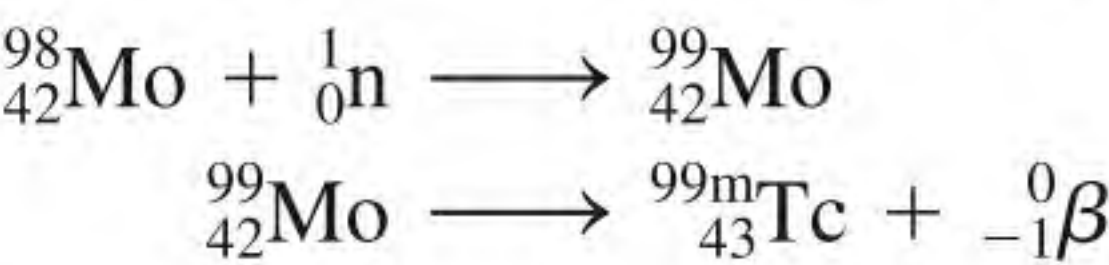



**Figura 19.17** Depois de ingerir $Na^{131}I$, a absorção de iodo radioativo pela tiroide de um paciente é monitorada com um *scanner*. As fotografias mostram uma tireoide normal (esquerda) e uma tireoide inchada (direita).

detectar possíveis constrições ou obstruções no sistema circulatório. O iodo-131 (um emissor $\beta$ com tempo de meia-vida de 8 dias) tem sido usado para testar a atividade da glândula tiroide. Uma tiroide que funciona mal pode ser detectada dando a beber ao paciente uma solução contendo uma quantidade conhecida de $Na^{131}I$ e medindo a radioatividade um pouco acima da tiroide para ver se o iodo é absorvido à velocidade normal. Certamente, as quantidades de radioisótopos usadas no corpo humano têm de ser sempre pequenas, de outro modo, o paciente pode sofrer danos permanentes devido à radiação de alta energia. Outro isótopo radioativo do iodo, o iodo-125 (um emissor $\gamma$), é usado para obter imagens da tiroide (Figura 19.17). A Tabela 19.6 mostra alguns dos isótopos utilizados na medicina.

O tecnécio, o primeiro elemento preparado artificialmente, é muito útil na medicina nuclear. Embora o tecnécio seja um metal de transição, todos os seus isótopos são radioativos. Ele é preparado em laboratório por meio de reações nucleares

$$^{98}_{42}\text{Mo} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{99}_{42}\text{Mo}$$
$$^{99}_{42}\text{Mo} \longrightarrow ^{99m}_{43}\text{Tc} + ^{0}_{-1}\beta$$

onde o sobrescrito m indica que o isótopo tecnécio-99 é produzido no seu estado nuclear excitado. Este isótopo tem um tempo de meia-vida de cerca de 6 horas, decaindo por emissão $\gamma$ para o tecnécio-99 no seu estado nuclear fundamental, transformando-se assim em uma ferramenta de diagnóstico valiosa. O paciente bebe ou é injetado com uma solução contendo $^{99m}Tc$. Detectando os raios $\gamma$ emitidos pelo $^{99m}Tc$, os médicos podem obter imagens de órgãos como o coração, o fígado e os pulmões.

Uma grande vantagem do uso de isótopos radioativos como marcadores é que eles são fáceis de detectar. A sua presença mesmo em quantidades mui-

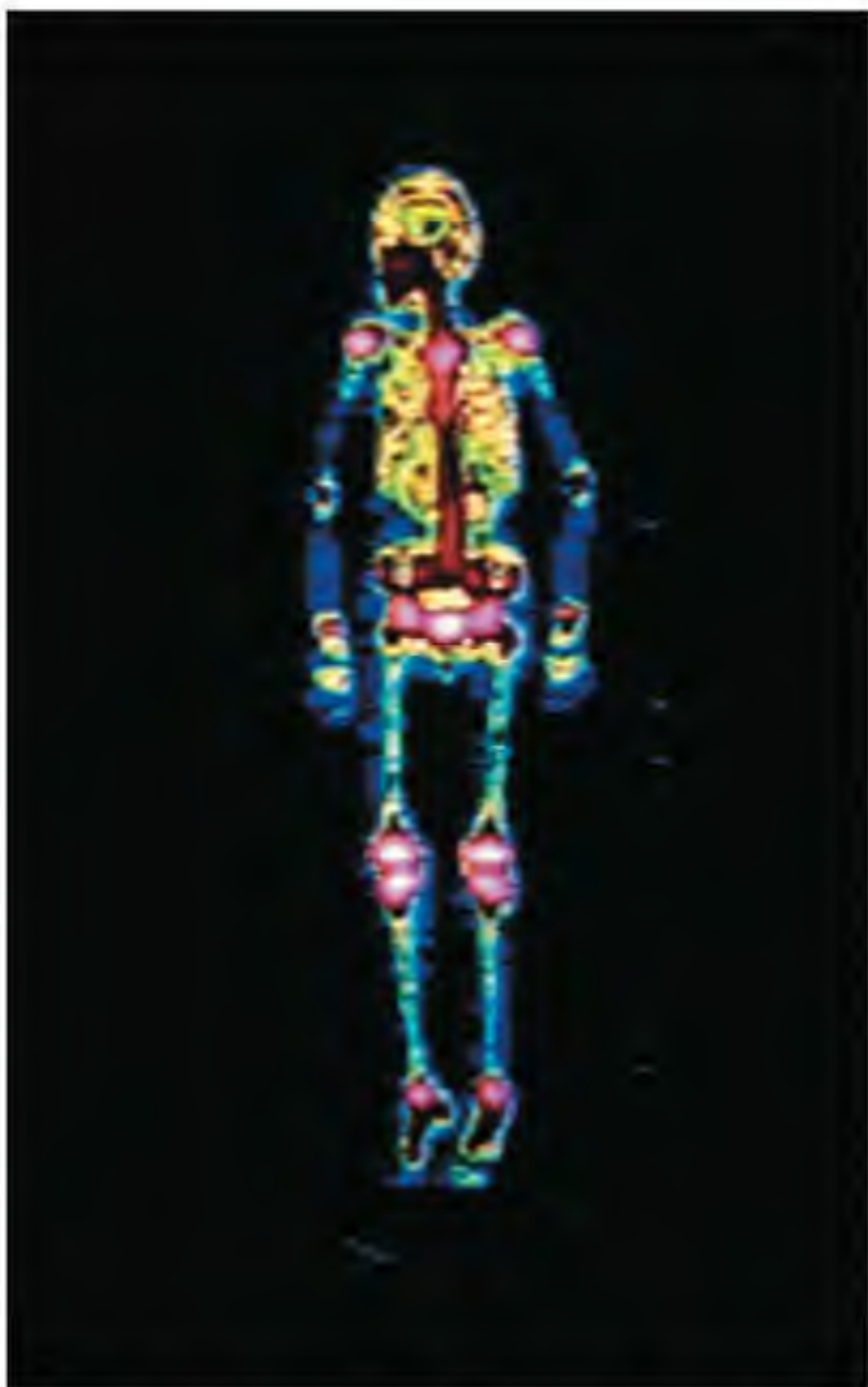
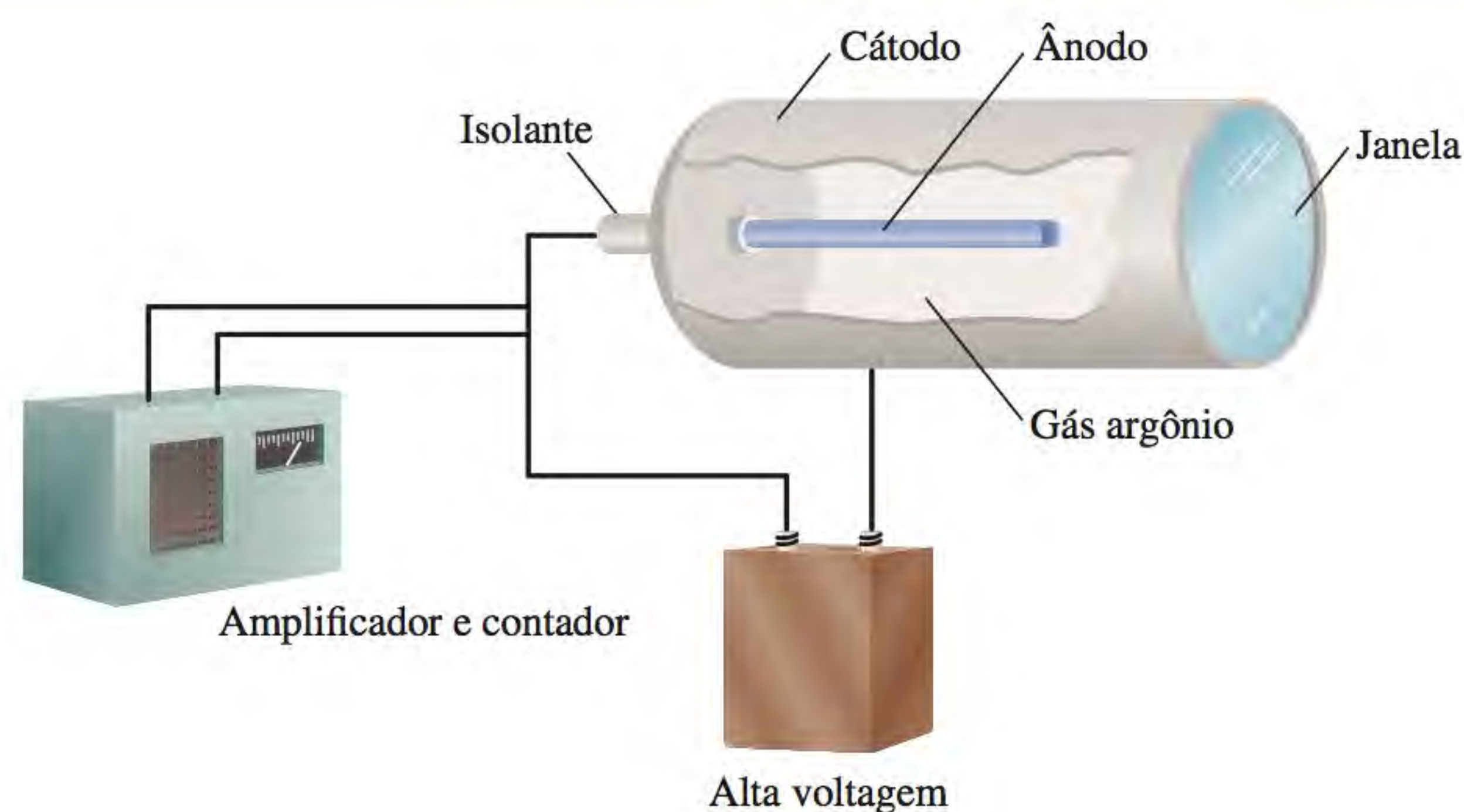



Imagem do esqueleto de um indivíduo obtida usando $^{99m}_{43}Tc$.

**Tabela 19.6** Alguns isótopos radioativos utilizados em medicina

| Isótopo | Meia-vida | Utilização |
|---|---|---|
| $^{18}F$ | 1,8 h | Imagens do cérebro, varredura óssea |
| $^{24}Na$ | 15 h | Monitoramento da circulação sanguínea |
| $^{32}P$ | 14,3 d | Localização de tumores oculares, cerebrais e epiteliais |
| $^{43}K$ | 22,4 h | Varredura do miocárdio |
| $^{47}Ca$ | 4,5 d | Estudo do metabolismo do cálcio |
| $^{51}Cr$ | 27,8 d | Determinação do volume dos glóbulos vermelhos do sangue, imagens do fígado, localização da placenta |
| $^{60}Co$ | 5,3 a | Esterilização de equipmento médico, tratamento de câncer |
| $^{99m}Tc$ | 6 h | Imagens de vários orgãos, ossos, localização da placenta |
| $^{125}I$ | 60 d | Estudo da função pancreática, imagens da tiroide, função hepática |
| $^{131}I$ | 8 d | Imagens do cérebro, função hepática, atividade da tiroide |

**Figura 19.18** Diagrama esquemático de um contador Geiger. A radiação (raios $\alpha$, $\beta$ ou $\gamma$) entra através da janela e ioniza o argônio de modo a gerar um pequeno fluxo de corrente entre os eletrodos. Esta corrente é amplificada e usada para acender uma luz ou acionar um contador com um sinal sonoro.



to pequenas pode ser detectada por técnicas fotográficas ou por instrumentos conhecidos como contadores. A Figura 19.18 é um diagrama de um contador Geiger, um instrumento muito usado no trabalho científico e nos laboratórios de medicina para detectar a radiação.

## 19.8 Efeitos biológicos da radiação

Nesta seção examinaremos brevemente os efeitos da radiação nos sistemas biológicos. Mas primeiro vamos definir as medidas quantitativas de radiação. A unidade fundamental da radioatividade é o *curie* (Ci); 1 Ci corresponde exatamente a $3{,}70 \times 10^{10}$ desintegrações nucleares por segundo. Esta velocidade de decaimento é equivalente à de 1 g de rádio. Um *milicurie* (mCi) é um milésimo de um curie. Assim, 10 mCi de uma amostra de carbono-14 é a quantidade que sofre

$$(10 \times 10^{-3})(3{,}70 \times 10^{10}) = 3{,}70 \times 10^{8}$$

desintegrações por segundo.

A intensidade de radiação depende do número de desintegrações nucleares, bem como da energia e do tipo de radiação emitida. Uma unidade comum para a dose de radiação absorvida é o *rad* (*r*adiation *a*bsorbed *d*ose*), que é a quantidade de radiação que resulta na absorção de $1 \times 10^{-2}$ J por quilograma de material irradiado. O efeito biológico da radiação também depende da parte do corpo irradiada e do tipo de radiação. Por isso, o rad é muitas vezes multiplicado por um fator chamado de *RBE* (*r*elative *b*iological *e*ffectiveness**). O RBE é de aproximadamente 1 para a radiação beta e gama e de cerca de 10 para a radiação alfa. Para medir os danos biológicos, que dependem do tempo de administração da dose, da quantidade e dos tipos de tecidos afetados, introduziu-se outro termo: *rem* (*r*oentgen *e*quivalent for *m*an***), dado por:

$$\text{número de rems} = (\text{número de rads})\,(\text{RBE}) \qquad (19.5)$$

Dos três tipos de radiação nuclear, as partículas alfa têm em geral o menor poder de penetração. As partículas beta são mais penetrantes do que as partículas alfa, mas menos do que os raios gama. Os raios gama têm comprimentos de onda muito pequenos e energias elevadas. Além disso, como não têm carga, eles não

* N. de T.: Dose de radiação absorvida.

** N. de T.: Eficácia biológica relativa.

*** N. de T.: Equivalente de roentgen (radiação) para o homem. As unidades correspondentes do SI, e em uso no Brasil, são o gray (Gy) = 1 J/kg = 100 rad e o sievert (Sv) = 1 J/kg = 100 rem.

**Tabela 19.7** Doses de radiação médias anuais para os norte-americanos

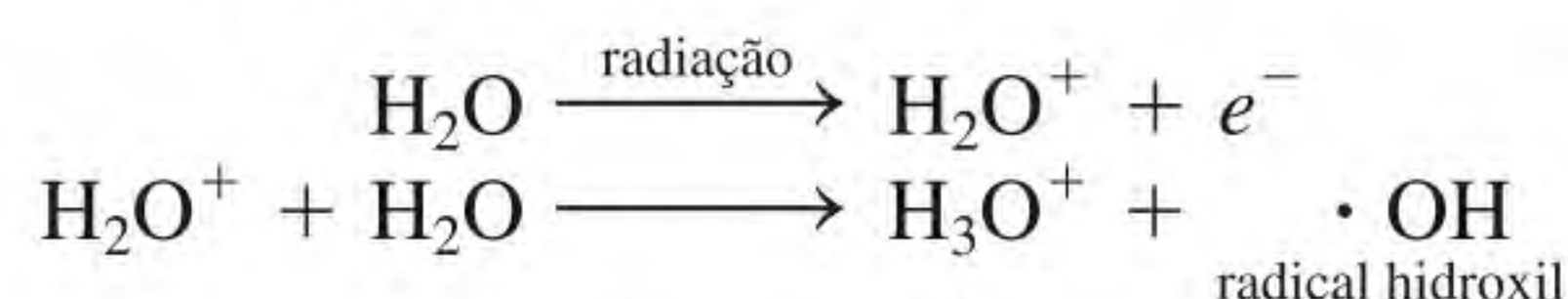
| Fonte | Dose (mrem*/ano) |
|---|---|
| Raios cósmicos | 20-50 |
| Solo e vizinhança | 25 |
| Corpo humano** | 26 |
| Raios X médicos e odontológicos | 50-75 |
| Viagens aéreas | 5 |
| Descarga de testes nucleares | 5 |
| Resíduos nucleares | 2 |
| Total | 133-188 |

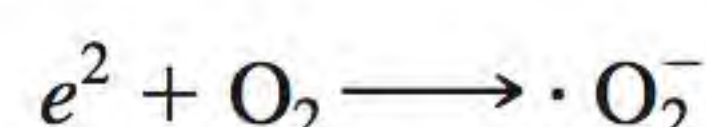
* 1 mrem = 1 milirem = $1 \times 10^{-3}$ rem.
** A radioatividade no corpo provém dos alimentos e do ar.

podem ser parados pelos materiais de proteção tão facilmente como as partículas alfa e beta. Contudo, se os emissores alfa ou beta forem ingeridos, os seus efeitos danosos são agravados porque os órgãos estarão constantemente sujeitos à radiação danosa a uma curta distância. Por exemplo, o estrôncio-90, um emissor beta, pode substituir o cálcio nos ossos, onde causa danos consideráveis.

A Tabela 19.7 apresenta as quantidades médias de radiação que um norte-americano recebe por ano. Deve-se salientar que, para exposições à radiação de curta duração, uma dose de 50-200 rem causará uma diminuição na contagem de glóbulos brancos no sangue e outras complicações, enquanto uma dose de 500 rem ou superior pode resultar em morte dentro de semanas. Os padrões de segurança em vigor permitem aos trabalhadores nucleares uma exposição não superior a 5 rem por ano e especificam um máximo de 0,5 rem de radiação criada pelo homem (por ano) para o público em geral.

A base química dos danos provocados pela radiação é a da radiação ionizante. A radiação das partículas ou dos raios gama pode remover elétrons dos átomos ou das moléculas no seu percurso, levando à formação de íons e de radicais. Os ***radicais*** (também chamados de *radicais livres)* são *fragmentos moleculares contendo um ou mais elétrons desemparelhados; em geral eles têm vidas curtas e são extremamente reativos.* Por exemplo, quando a água é irradiada com raios gama, ocorrem as seguintes reações:

$$H_2O \xrightarrow{\text{radiação}} H_2O^+ + e^-$$
$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underset{\text{radical hidroxil}}{\cdot OH}$$

O elétron (na forma hidratada) pode reagir posteriormente com água ou com um íon hidrogênio para formar hidrogênio atômico, e com oxigênio para produzir o íon superóxido, $O_2^-$ (um radical):

$$e^2 + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^-$$

Nos tecidos, os íons superóxido e outros radicais livres atacam as membranas celulares e diversos compostos orgânicos, como as enzimas e as moléculas de DNA. Os compostos orgânicos podem ser diretamente ionizados e destruídos por radiação de alta energia.

Há muito se sabe que a exposição à radiação de alta energia pode induzir câncer nos seres humanos e em outros animais. O câncer caracteriza-se pelo crescimento celular descontrolado. Por outro lado, também se sabe que as células cancerosas podem ser destruídas pelo tratamento com a radiação apropriada. Na radioterapia, procura-se um meio-termo, ou seja, a radiação à qual o paciente é submetido deve ser suficiente para destruir as células cancerígenas sem matar muitas células normais e, espera-se, sem induzir outra forma de câncer.

QUÍMICA EM AÇÃO

## A irradiação de alimentos

Se você come alimentos processados, provavelmente já ingeriu ingredientes que foram expostos à radiação. Nos Estados Unidos, até 10% das ervas aromáticas e das especiarias são irradiadas para controlar os bolores, submetidas a raios X a uma dose equivalente a 60 milhões de radiografias do tórax. Embora a irradiação de alimentos tenha sido usada de uma maneira ou de outra há mais de 50 anos, ela enfrenta um futuro incerto no país.

Já em 1953, o exército dos Estados Unidos começou um programa experimental de irradiação de alimentos para que as tropas destacadas pudessem ter alimentos frescos sem refrigeração. O procedimento é simples. Os alimentos são expostos a níveis elevados de radiação para matar insetos e bactérias prejudiciais; em seguida, são embalados em recipientes à prova de ar, nos quais podem ser armazenados durante meses sem deterioração. As fontes de radiação para a preservação de alimentos são o cobalto-60 e o césio-137, ambos emissores $\gamma$, embora os raios X e os feixes de elétrons também possam ser usados para irradiar alimentos.

Os benefícios da irradiação de alimentos são óbvios – ela reduz o consumo de energia com a refrigeração e prolonga a vida de prateleira de vários alimentos, o que é de importância vital para os países pobres. No entanto, há muita oposição a este procedimento. Primeiro, há o receio de que os alimentos irradiados possam se tornar eles próprios radioativos, mas até agora não foram encontradas provas para tal. Uma objeção mais séria é a de que a irradiação pode destruir nutrientes como as vitaminas e os aminoácidos. Além disso, a radiação ionizante gera espécies reativas, como o radical hidroxil, que depois reagem com as moléculas orgânicas para produzir substâncias potencialmente prejudiciais. Curiosamente, os mesmos efeitos são produzidos quando os alimentos são cozinhados com calor.



Morangos irradiados a 200 quilorad (à direita) ainda estão frescos após 15 dias de armazenamento a 4°C; os não irradiados estão mofados.

**Doses de irradiação de alimentos e os seus efeitos***

| Dose | Efeito |
|---|---|
| Dose baixa (até 100 krad) | Inibe o crescimento de brotos nas batatas, nas cebolas e nos alhos.<br>Desativa os embriões da lombriga na carne de porco.<br>Mata ou impede a reprodução de insetos em cereais, frutas e vegetais após a colheita. |
| Dose média (100-1000 krad) | Atrasa a decomposição da carne, das aves e do peixe matando os microrganismos responsáveis pela deterioração.<br>Reduz a salmonela e outros patógenos na carne, no peixe e nas aves.<br>Prolonga o tempo de prateleira atrasando o crescimento de bolores em morangos e outras frutas. |
| Dose alta (1000 a 10 000 krad) | Esteriliza a carne, as aves, o peixe e alguns outros alimentos. Mata os microrganismos e insetos nas especiarias e nos temperos. |

* *Fonte: Chemical&Engineering News*, 5 de Maio de 1986.

Os danos provocados pela radiação nos sistemas vivos são geralmente classificados como *somáticos* ou *genéticos*. Os danos somáticos são os que afetam o organismo durante o seu próprio tempo de vida. As queimaduras, as erupções cutâneas, o câncer e as cataratas são exemplos de danos somáticos. Os danos genéticos significam alterações hereditárias ou mutações genéticas. Por exemplo, uma pessoa cujos cromossomos foram danificados ou alterados pela radiação pode ter descendentes deformados.

Os cromossomos são partes da estrutura celular que contêm o material genético (DNA).

QUÍMICA EM AÇÃO

## Terapia por captura de nêutrons de boro

A cada ano, mais de meio milhão de pessoas desenvolvem tumores cerebrais e cerca de 2000 morrem da doença. O tratamento dos tumores cerebrais é um dos maiores desafios dos casos de câncer porque a localização do tumor maligno dificulta e muitas vezes impossibilita a remoção. Da mesma forma, a radioterapia convencional, utilizando raios X ou raios $\gamma$ a partir do exterior do crânio, raramente é eficaz.

Há uma abordagem interessante para este problema chamada de terapia por captura de nêutrons de boro (TCNB). Esta técnica reúne dois componentes, cada um deles separadamente causando o mínimo de efeitos nocivos sobre as células. O primeiro componente usa um composto formado por um isótopo estável de boro ($^{10}B$) que pode ser concentrado nas células do tumor. O segundo componente é um feixe de nêutrons de baixa energia. Após a captura de um nêutron, ocorre a seguinte reação nuclear:

$$^{10}_{5}\text{B} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{7}_{3}\text{Li} + ^{4}_{2}\alpha$$

O efeito da partícula $\alpha$ e o núcleo de lítio têm em conjunto cerca de $3{,}8 \times 10^{-13}$ J de energia. Como os efeitos destas partículas de alta energia são confinados a apenas poucos $\mu$m (aproximadamente o diâmetro de uma célula), eles conseguem destruir preferencialmente as células dos tumores sem danificar os tecidos circundantes. O $^{10}B$ tem um largo espectro de absorção transversal de nêutrons e, por conseguinte, é particularmente adequado para esta aplicação. A radiação ionizante, como os raios X, necessita de oxigênio a fim de produzir radicais hidroxil e superóxidos reativos para a sua eficácia biológica. No entanto, um tumor em rápida expansão frequentemente esgota o seu suplemento de sangue e, assim, também o seu teor de oxigênio. A TCNB não requer oxigênio, portanto, não tem esta limitação. A TCNB é atualmente uma área de pesquisa ativa que envolve a colaboração de químicos, físicos nucleares e médicos.

Aparelhagem para uma irradiação lateral TCNB do cérebro usando o feixe de nêutrons epitérmicos no Instituto de Tecnologia de Massachusetts com uma abertura de 12 cm de diâmetro.

## Equações-chave

| | | |
|---|---|---|
| $E = mc^2$ | (19.1) | Relação de Einstein da equivalência entre massa-energia. |
| $\Delta E = (\Delta m)c^2$ | (19.2) | Relação entre o defeito de massa e a energia liberada. |

## Resumo de fatos e conceitos

1. Para os núcleos estáveis de número atômico pequeno, a razão nêutron/próton é próxima de 1. Para os núcleos estáveis mais pesados, a razão torna-se maior do que 1. Todos os núcleos com 84 ou mais prótons são instáveis e radioativos. Os núcleos com número atômico par tendem a ter mais isótopos estáveis do que os de número atômico ímpar.
2. A energia de ligação nuclear é uma medida quantitativa da estabilidade nuclear e pode ser calculada a partir do conhecimento do defeito de massa do núcleo.
3. Os núcleos radioativos emitem partículas $\alpha$, partículas $\beta$, pósitrons ou raios $\gamma$. A equação de uma reação nuclear inclui as partículas emitidas e tanto os números de massa quanto os números atômicos devem estar balanceados.
4. O urânio-238 é o pai de uma série de decaimentos radioativa natural que pode ser usada para determinar a idade das rochas.
5. Os elementos radioativos artificiais são criados bombardeando outros elementos com nêutrons, prótons ou partículas $\alpha$ acelerados.
6. A fissão nuclear é a quebra de um núcleo grande em dois núcleos menores e um ou mais nêutrons. Quando os nêutrons livres são capturados com eficiência por outros núcleos, ocorre uma reação em cadeia.
7. Os reatores nucleares usam o calor de uma reação de fissão controlada para produzir energia. Os três tipos importantes de reatores são os reatores de água leve, os reatores de água pesada e os reatores regeneradores.

8. A fusão nuclear, o tipo de reação que se dá no Sol, é a combinação de dois núcleos leves para formar um núcleo pesado. A fusão dá-se apenas a temperaturas muito elevadas, tão elevadas que ainda não se conseguiu realizar uma reação de fusão controlada e em grande escala.
9. Os isótopos radioativos são fáceis de detectar e, portanto, são ótimos marcadores em reações químicas e na prática médica.
10. A radiação de alta energia danifica os sistemas vivos causando ionização e formação de radicais livres.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Reações nucleares

*Questões de revisão*

**19.1** Como as reações nucleares diferem das reações químicas comuns?

**19.2** Quais são os passos no acerto das equações nucleares?

**19.3** Qual é a diferença entre ${}^{-1}_{0}e$ e ${}^{-1}_{0}\beta$?

**19.4** Qual é a diferença entre um elétron e um pósitron?

**19.5** Qual das seguintes desintegrações nucleares produz o núcleo filho com o número atômico mais elevado? $\gamma$, ${}^{+1}_{0}\beta$, ${}_{-1}^{0}\beta$, $\alpha$.

**19.6** O quadro seguinte resume diferentes modos de decaimento nuclear. Preencha as alterações no número atômico (*Z*), no número de nêutrons (*N*) e no número de massa (*A*) em cada um dos casos. Use o sinal "+" para o aumento, o sinal "−" para a diminuição e "0" quando não há alteração.

| Modo de decaimento | Alteração | | |
|---|---|---|---|
| | *Z* | *N* | *A* |
| decaimento $\alpha$ | | | |
| decaimento ${}^{-1}_{0}\beta$ | | | |
| decaimento ${}^{+1}_{0}\beta$ | | | |
| caputura $e^-$ | | | |

*Problemas*

**19.7** Complete as equações nucleares a seguir e identifique X em cada caso:

(a) ${}^{26}_{12}Mg + {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + X$

(b) ${}^{59}_{27}Co + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{60}_{27}Co + X$

(c) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{94}_{36}Kr + {}^{139}_{56}Ba + 3X$

(d) ${}^{53}_{24}Cr + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{1}_{0}n + X$

(e) ${}^{20}_{8}O \longrightarrow {}^{20}_{9}F + X$

**19.8** Complete as equações nucleares a seguir e identifique X em cada caso:

(a) ${}^{135}_{53}I \longrightarrow {}^{135}_{54}Xe + X$

(b) ${}^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{-1}_{0}\beta + X$

(c) ${}^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{56}_{25}Mn + X$

(d) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{99}_{40}Zr + {}^{135}_{52}Te + 2X$

### Estabilidade nuclear

*Questões de revisão*

**19.9** Diga quais são as regras para prever a estabilidade nuclear.

**19.10** O que é a faixa de estabilidade?

**19.11** Por que é impossível a existência do isótopo ${}^{2}_{2}He$

**19.12** Defina energia de ligação nuclear, defeito de massa e núcleon.

**19.13** Como a equação de Einstein, $E = mc^2$, permite calcular a energia de ligação nuclear?

**19.14** Por que é preferível usar a energia de ligação nuclear por núcleon para uma comparação das estabilidades de núcleos diferentes?

*Problemas*

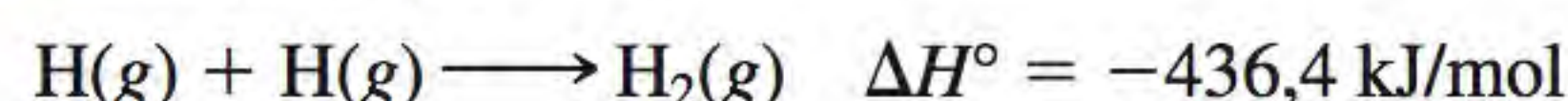
**19.15** O raio do núcleo de urânio-235 é cerca de $7,0 \times 10^{-3}$ pm. Calcule a densidade do núcleo em g/cm$^3$. (Suponha que a massa atômica é 235 u.)

**19.16** Para cada par de isótopos referidos, preveja qual é o menos estável: (a) ${}^{6}_{3}Li$ ou ${}^{9}_{3}Li$ (b) ${}^{23}_{11}Na$ ou ${}^{25}_{11}Na$ (c) ${}^{48}_{20}Ca$ ou ${}^{48}_{21}Sc$.

**19.17** Para cada par de isótopos referidos, preveja o que tem mais isótopos estáveis: (a) Co ou Ni, (b) F ou Se, (c) Ag ou Cd.

**19.18** Para cada par de isótopos referidos, indique qual você esperaria que fosse radioativo: (a) ${}^{20}_{10}Ne$ e ${}^{17}_{10}Ne$, (b) ${}^{40}_{20}Ca$ e ${}^{45}_{20}Ca$, (c) ${}^{95}_{42}Mo$ e ${}^{92}_{43}Tc$, (d) ${}^{195}_{80}Hg$ e ${}^{196}_{80}Hg$, (e) ${}^{209}_{83}Bi$ e ${}^{242}_{96}Cm$.

**19.19** Sabendo que

$$H(g) + H(g) \longrightarrow H_2(g) \quad \Delta H° = -436,4 \text{ kJ/mol}$$

calcule a variação de massa (em kg) por mol de $H_2$ formado.

**19.20** As estimativas mostram que a liberação total de energia do Sol é $5 \times 10^{26}$ J/s. Qual é a perda de massa correspondente do Sol em kg/s?

**19.21** Calcule a energia de ligação nuclear (em J) e a energia de ligação por núcleon para os isótopos a seguir: (a) ${}^{7}_{3}\text{Li}$ (7,01600 u) e (b) ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ (34,95952 u).

**19.22** Calcule a energia de ligação nuclear (em J) e a energia de ligação por núcleon para os isótopos a seguir: (a) ${}^{4}_{2}\text{He}$ (4,0026 u) e (b) ${}^{184}_{74}\text{W}$ (183,9510 u)

## Radioatividade natural

### *Questões de revisão*

**19.23** Discuta os fatores que levam ao decaimento nuclear.

**19.24** Descreva o princípio da datação de materiais usando os isótopos radioativos.

### *Problemas*

**19.25** Preencha os espaços nas séries de decaimentos seguintes:

(a) ${}^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$ ___ $\xrightarrow{\beta}$ ___ $\xrightarrow{\beta} {}^{228}\text{Th}$

(b) ${}^{235}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$ ___ $\xrightarrow{\beta}$ ___ $\xrightarrow{\alpha} {}^{227}\text{Ac}$

(c) ___ $\xrightarrow{\alpha} {}^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta}$ ___ $\xrightarrow{\alpha}$ ___

**19.26** Uma substância radioativa sofre decaimento de acordo com:

| Tempo (dias) | Massa (g) |
|---|---|
| 0 | 500 |
| 1 | 389 |
| 2 | 303 |
| 3 | 236 |
| 4 | 184 |
| 5 | 143 |
| 6 | 112 |

Calcule a constante de decaimento de primeira ordem e o tempo de meia-vida da reação.

**19.27** O decaimento radioativo de Tl-206 para Pb-206 tem um tempo de meia-vida de 4,20 min. Começando com $5 \times 10^{22}$ átomos de Tl-206, calcule o número destes átomos ao fim de 42,0 min.

**19.28** Uma amostra recém-isolada de ${}^{90}\text{Y}$ tinha uma atividade de $9{,}8 \times 10^{5}$ desintegrações por minuto às 13h do dia 3 de dezembro de 2003. Às 14h15 do dia 17 de dezembro de 2003, sua atividade foi redeterminada, tendo o valor de $2{,}6 \times 10^{4}$ desintegrações por minuto. Calcule o tempo de meia-vida do ${}^{90}\text{Y}$.

**19.29** Por que as séries de decaimento radioativo obedecem a uma cinética de primeira ordem?

**19.30** Na série de decaimento do tório, o tório-232 perde um total de 6 partículas $\alpha$ e 4 partículas $\beta$ em um processo com 10 passos. Qual é o isótopo final produzido?

**19.31** O estrôncio-90 é um dos produtos da fissão do urânio-235. Este isótopo de estrôncio é radioativo, com o tempo de meia-vida de 28,1 anos. Calcule quanto tempo (em anos) demorará para que 1,00 g do isótopo se reduza a 0,200 g por decaimento.

**19.32** Considere a série de decaimento

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$$

onde A, B e C são isótopos radioativos com tempos de meia-vida de 4,50 s, 15,0 dias e 1,00 s, respectivamente, e D não é radioativo. Começando com 1,00 mol de A e nenhum de B, C ou D, calcule o número de mols de A, B, C e D passados 30 dias.

**19.33** Dois isótopos radioativos X e Y têm a mesma quantidade molar a $t = 0$. Uma semana mais tarde, há quatro vezes mais X do que Y. Se o tempo de meia-vida de X é 2,0 d, calcule a meia-vida de Y em dias.

**19.34** Determine o símbolo ${}^{A}_{Z}\text{X}$ para o núcleo-pai cujo decaimento $\alpha$ produz o mesmo núcleo-filho que a desintegração ${}^{0}_{-1}\beta$ do ${}^{220}_{85}\text{At}$.

## Transmutação nuclear

### *Questões de revisão*

**19.35** Qual é a diferença entre decaimento radioativo e transmutação nuclear?

**19.36** Na prática, como é feita uma transmutação nuclear?

### *Problemas*

**19.37** Escreva as equações nucleares balanceadas para as reações a seguir e identifique X:

(a) $\text{X}(p,\alpha){}^{12}_{6}\text{C}$, (b) ${}^{27}_{13}\text{Al}(d,\alpha)\text{X}$, (c) ${}^{55}_{25}\text{Mn}(n,\gamma)\text{X}$

**19.38** Escreva as equações nucleares balanceadas para as reações a seguir e identifique X:

(a) ${}^{80}_{34}\text{Se}(d,p)\text{X}$, (b) $\text{X}(d,2p){}^{9}_{3}\text{Li}$, (c) ${}^{10}_{5}\text{B}(n,\alpha)\text{X}$

**19.39** Descreva a preparação do astato-211 a partir do bismuto-209.

**19.40** Um grande sonho dos alquimistas era produzir ouro a partir de elementos mais baratos e mais abundantes. Este sonho foi finalmente realizado quando o ${}^{198}_{80}\text{Hg}$ foi convertido em ouro por bombardeamento com nêutrons. Escreva a equação balanceada para este processo.

## Fissão nuclear

### *Questões de revisão*

**19.41** Defina fissão nuclear, reação nuclear em cadeia e massa crítica.

**19.42** Quais são os isótopos que podem sofrer fissão nuclear?

**19.43** Explique como funciona a bomba atômica.

**19.44** Explique as funções de um moderador e de uma barra de controle em um reator nuclear.

**19.45** Discuta as diferenças entre um reator de fissão de água leve e de água pesada. Quais são as vantagens de um reator regenerador sobre um reator de fissão nuclear convencional?

**19.46** Não há uma forma de produção de energia sem risco. Faça uma lista dos riscos para a sociedade envolvidos no abastecimento e funcionamento de uma usina elétrica convencional alimentada a carvão, e compare-os com os riscos de abastecimento e funcionamento de uma usina nuclear.

## Fusão nuclear

### *Questões de revisão*

**19.47** Defina fusão nuclear, reação termonuclear e plasma.

**19.48** Por que os elementos pesados, como o urânio, sofrem fissão enquanto os elementos leves, como o hidrogênio e o lítio, sofrem fusão?

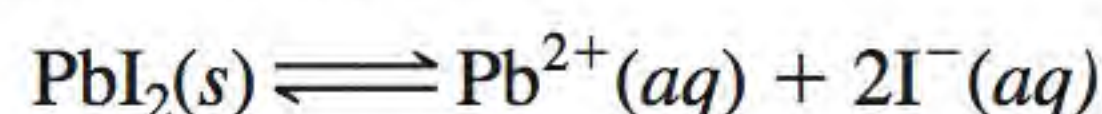
**19.49** Como funciona uma bomba de hidrogênio?

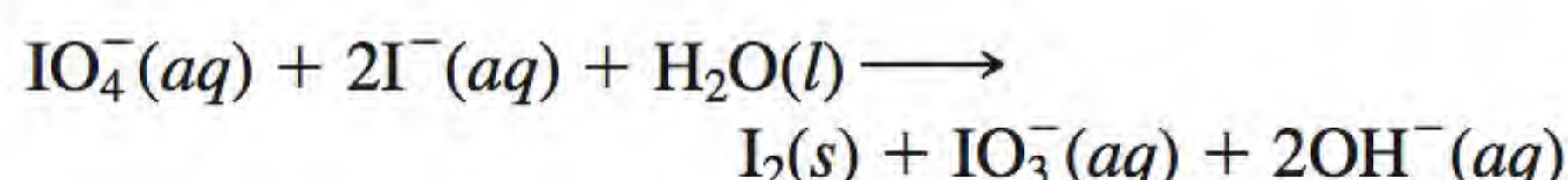
**19.50** Quais são as vantagens de um reator de fusão em relação a um reator de fissão? Quais são as dificuldades práticas no funcionamento de um reator de fusão em grande escala?

## Aplicações dos isótopos

### *Problemas*

**19.51** Descreva como você utilizaria um isótopo radioativo de iodo para demonstrar que o processo a seguir é um equilíbrio dinâmico:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

**19.52** Considere a seguinte reação redox:

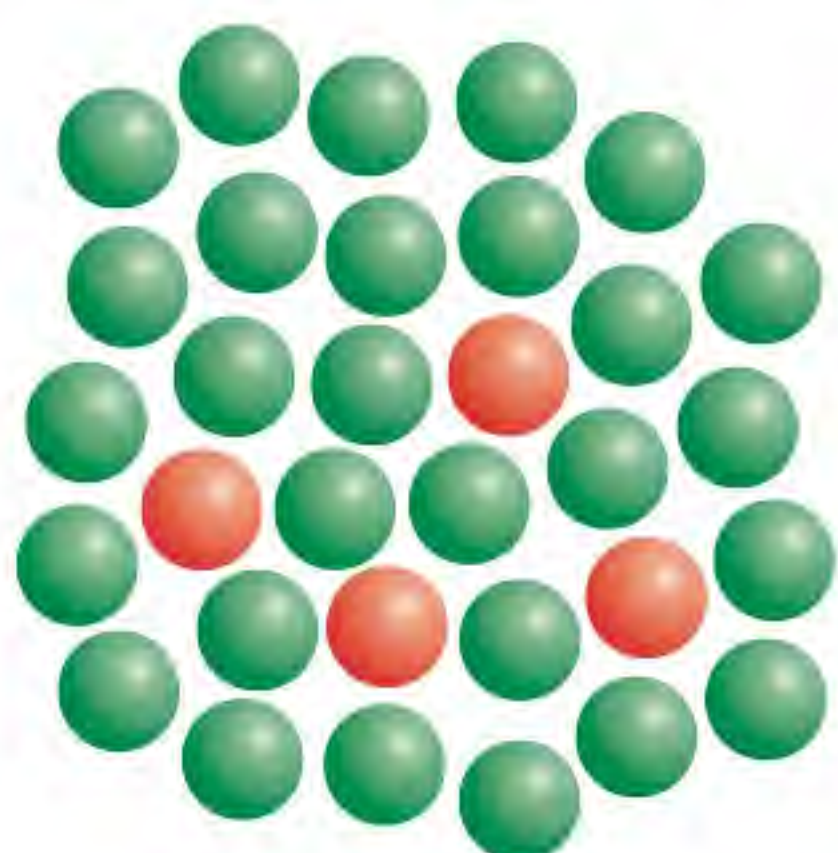
$$IO_4^-(aq) + 2I^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow I_2(s) + IO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

Ao adicionar $KIO_4$ a uma solução contendo íons iodeto marcados com iodo-128 radioativo, toda a radioatividade aparece no $I_2$ e nenhuma no íon $IO_3^-$. O que você pode deduzir acerca do mecanismo para o processo redox?

**19.53** Explique como você poderia usar um marcador radioativo para mostrar que os íons não estão totalmente imóveis em um cristal.

**19.54** Cada molécula de hemoglobina, o transportador de oxigênio no sangue, contém quatro átomos de Fe. Explique como você usaria o $^{59}_{26}Fe$ radioativo ($t_{\frac{1}{2}}$ = 46 dias) para mostrar que o ferro em um determinado alimento é convertido em hemoglobina.

## Problemas adicionais

**19.55** Vimos neste capítulo que a unidade curie corresponde a exatamente $3{,}70 \times 10^{10}$ decaimentos nucleares por segundo de 1 g de rádio. Derive esta unidade dado que o tempo de meia-vida de $^{226}_{88}Ra$ é $1{,}6 \times 10^3$ ano.

**19.56** O manganês-50 (esferas vermelhas) desintegra-se pela emissão de partículas $^{0}_{+1}\beta$ com o tempo de meia-vida de 0,282 s. (a) Escreva a equação nuclear balanceada do processo. (b) A partir do diagrama mostrado a seguir, determine quantas meias-vidas já decorreram. (As esferas verdes representam o produto de decaimento.)

**19.57** Como funciona um contador Geiger?

**19.58** Os núcleos com um número par de prótons e um número par de nêutrons são mais estáveis do que os com um número ímpar de prótons e/ou um número ímpar de nêutrons. Qual é a importância do número par de prótons e de nêutrons neste caso?

**19.59** O trítio, $^3H$, é radioativo e decai emitindo um elétron. Seu tempo de meia-vida é de 12,5 anos. Em água normal, a razão do número de átomos de $^1H$ para $^3H$ é $1{,}0 \times 10^{17}$ para 1. (a) Escreva uma equação nuclear balanceada para o decaimento do trítio. (b) Quantas desintegrações por minuto serão observadas em uma amostra de 1,00 kg de água?

**19.60** (a) Qual é a atividade, em milicuries, de uma amostra de 0,500 g de $^{237}_{93}Np$ (Este isótopo desintegra-se por emissão de uma partícula $\alpha$ e tem um tempo de meia-vida de $2{,}20 \times 10^6$ anos.) (b) Escreva a equação nuclear balanceada que representa o decaimento do $^{237}_{93}Np$.

**19.61** As equações nucleares a seguir referem-se a reações nucleares que ocorrem na explosão de uma bomba atômica. Identifique X.

(a) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{140}_{56}Ba + 3^{1}_{0}n + X$
(b) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{144}_{55}Cs + ^{90}_{37}Rb + 2X$
(c) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{87}_{35}Br + 3^{1}_{0}n + X$
(d) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{160}_{62}Sm + ^{72}_{30}Zn + 4X$

**19.62** Calcule as energias de ligação nuclear, em J/núcleon, para as seguintes espécies: (a) $^{10}B$ (10,0129 u), (b) $^{11}B$ (11,00931 u), (c) $^{14}N$ (14,00307 u), (d) $^{56}Fe$ (55,9349 u).

**19.63** Escreva as equações nucleares completas para os seguintes processos: (a) o trítio, $^3H$, sofre decaimento $\beta$; (b) o $^{242}Pu$ sofre emissão $\alpha$; (c) o $^{131}I$ sofre decaimento $\beta$; (d) o $^{251}Cf$ emite uma partícula $\alpha$.

**19.64** O núcleo de nitrogênio-18 fica acima da faixa de estabilidade. Escreva uma equação nuclear pela qual o nitrogênio-18 possa adquirir estabilidade.

**19.65** Por que o estrôncio-90 é um isótopo particularmente perigoso para os seres humanos?

**19.66** Como os cientistas conseguem determinar a idade de um fóssil?

**19.67** Depois do acidente de Chernobyl, as pessoas que vivem perto do reator foram aconselhadas a ingerir grandes quantidades de iodeto de potássio como uma medida de precaução. Qual é o fundamento químico desta ação?

**19.68** O astato, o último membro do Grupo 17, pode ser preparado ao bombardear bismuto-209 com partículas $\alpha$. (a) Escreva uma equação para a reação. (b) Represente a equação na forma abreviada, conforme discutido na Seção 19.4.

**19.69** Para detectar bombas que podem ser levadas clandestinamente em aviões, a Administração Federal de Aviação em breve exigirá que os principais aeroportos nos Estados Unidos instalem um analisador de nêutrons térmicos. O analisador de nêutrons térmicos bombardeará a bagagem com nêutrons de baixa energia, convertendo alguns núcleos de nitrogênio-14 em nitrogênio-15,

com emissão simultânea de raios $\gamma$. Como o conteúdo de nitrogênio nos explosivos é elevado, a detecção de uma dose grande de raios $\gamma$ sugerirá a presença de uma bomba. (a) Escreva a equação para o processo nuclear. (b) Compare esta técnica com o método de detecção convencional com raios X.

**19.70** Explique por que a realização da fusão nuclear no laboratório exige temperaturas de cerca de 100 milhões de graus Celsius, que é muito superior à do interior do sol (15 milhões de graus Celsius).

**19.71** O trítio contém um próton e dois nêutrons. No núcleo não há repulsão próton-próton. Por que então o trítio é radioativo?

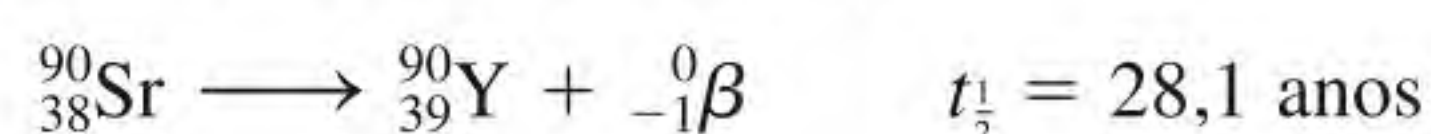
**19.72** A velocidade de desintegração do carbono-14 em uma amostra obtida de uma árvore jovem é 0,260 decaimento por segundo por grama de amostra. Outra amostra de madeira preparada a partir de um objeto recuperado em uma escavação arqueológica dá uma velocidade de decaimento de 0,186 desintegrações por segundo por grama de amostra. Qual é a idade do objeto?

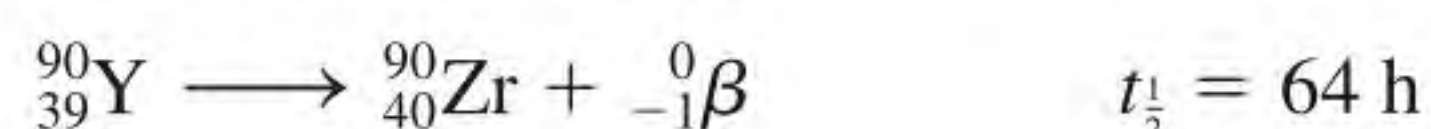
**19.73** A utilidade da datação com radiocarbono está limitada a objetos com não mais de 50 000 anos. Qual é a porcentagem do carbono-14, originalmente presente na amostra, que permanece após este período de tempo?

**19.74** O isótopo radioativo potássio-40 decai para argônio-40 com um tempo de meia-vida de $1,2 \times 10^9$ ano. (a) Escreva uma equação para a reação. (b) Verifica-se que uma amostra de rocha lunar contém 18% de potássio-40 e 82% de argônio em massa. Calcule a idade da rocha em anos.

**19.75** O bário (Ba) e o rádio (Ra) são membros do Grupo 2 e espera-se que exibam propriedades químicas semelhantes. Contudo, o Ra não aparece nos minérios de bário. Em vez disso, ele encontra-se em minérios de urânio. Explique.

**19.76** A eliminação dos resíduos nucleares é uma grande preocupação da indústria nuclear. Na escolha de um ambiente seguro e estável para armazenar os resíduos nucleares, é necessário considerar o calor liberado durante o decaimento nuclear. Como um exemplo, temos o decaimento $\beta$ do $^{90}Sr$ (89,907738 u):

$$^{90}_{38}Sr \longrightarrow {}^{90}_{39}Y + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 28,1 \text{ anos}$$

O $^{90}Y$ (89,907152 u) decai de acordo com:

$$^{90}_{39}Y \longrightarrow {}^{90}_{40}Zr + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 64 \text{ h}$$

O zircônio-90 (89,904703 u) é um isótopo estável. (a) Use o defeito de massa para calcular a energia liberada (em joules) em cada uma das duas desintegrações. (A massa do elétron é $5,4857 \times 10^{-4}$ u). (b) Começando com um mol de $^{90}Sr$, calcule o número de mols de $^{90}Sr$ que se desintegrará em um ano. (c) Calcule a quantidade de calor liberada (em quilojoules) correspondente ao número de mols de $^{90}Sr$ que decaiu para $^{90}Zr$ em (b).

**19.77** Calcule a energia liberada (em joules) a partir da seguinte reação de fusão:

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$$

As massas atômicas são $^{2}_{1}H$ = 2,0140 u, $^{3}_{1}H$ = 3,01603 u, $^{4}_{2}H$ = 4,00260 u, $^{1}_{0}n$ = 1,008665 u.

**19.78** Como resultado da exposição à radiação liberada durante o acidente nuclear de Chernobyl, a dose de iodo-131 no corpo de uma pessoa é 7,4 mCi (1 mCi = $1 \times 10^{-3}$ Ci). Use a relação velocidade = $\lambda N$ para calcular o número de átomos de iodo-131 a que esta radioatividade corresponde. (O tempo de meia-vida do $^{131}I$ é 8,1 d.)

**19.79** Recorrendo ao texto na página 892, por que é muito pouco provável que os alimentos irradiados se tornem radioativos?

**19.80** Da definição de curie, calcule o número de Avogadro sabendo que a massa molar do $^{226}Ra$ é 226,03 g/mol e que ele se desintegra com um tempo de meia-vida de $1,6 \times 10^3$ a.

**19.81** Em 2011, todos os elementos desde o 113 até o 118 haviam sido sintetizados. O elemento 113 (Uut) foi formado pelo decaimento alfa do elemento 115 (Uup); o elemento 114 (Uuq) foi criado pelo bombardeamento do $^{244}Pu$ com $^{48}Ca$; o elemento 115 (Uup) foi criado pelo bombardeamento do $^{243}Am$ com $^{48}Ca$; o elemento 116 (Uuh) foi criado pelo bombardeamento do $^{248}Cm$ com $^{48}Ca$; o elemento 117 (Uus) foi criado pelo bombardeamento do $^{249}Bk$ com $^{48}Ca$; o elemento 118 (Uuo) foi criado pelo bombardeamento do $^{249}Cf$ com $^{48}Ca$. Escreva uma equação para cada uma das sínteses. Preveja as propriedades químicas destes elementos. (Antes de serem atribuídos nomes aos elementos transurânicos, eles são temporariamente referenciados com símbolos compostos por três letras, todos começando com U.)

**19.82** As fontes de energia na Terra incluem os combustíveis fósseis, a energia geotérmica, a energia gravitacional, a energia hidrelétrica, a fissão nuclear, a fusão nuclear, a energia solar, o vento. Quais delas têm uma "origem nuclear" direta ou indiretamente?

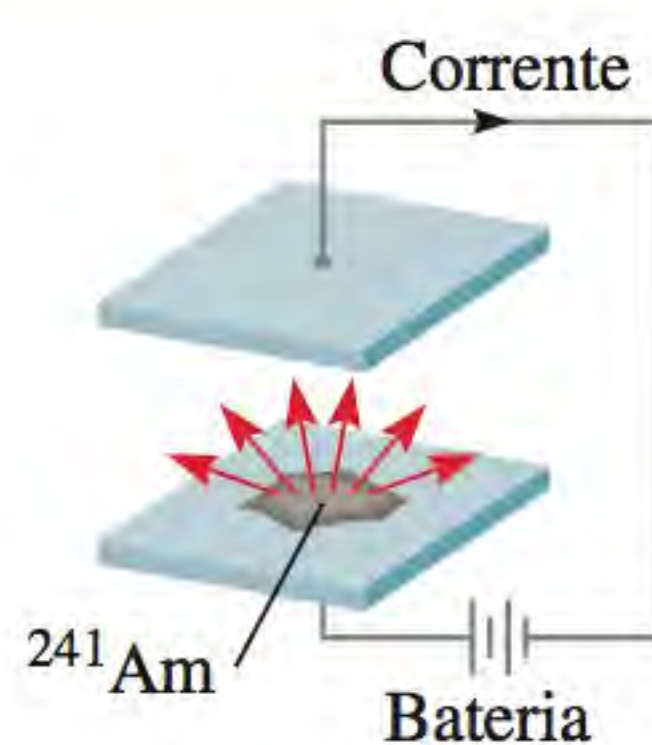
**19.83** Uma pessoa recebeu anonimamente uma caixa decorativa e a colocou na sua escrivaninha. Poucos meses depois, ela adoeceu, morrendo logo em seguida. Após investigação, a causa da morte foi associada à caixa. A caixa era fechada e à prova de ar e não havia nela qualquer produto químico tóxico. O que pode ter matado a pessoa?

**19.84** Identifique dois dos elementos radioativos mais abundantes na Terra. Explique por que eles ainda existem na Terra. (Talvez você precise consultar um manual de química.)

**19.85** (a) Calcule a energia liberada quando um isótopo de U-238 decai para Th-234. As massas atômicas são dadas por: U-238: 238,0508 u; Th-234: 234,0436 u; He-4: 4,0026 u. (b) A energia liberada em (a) é transformada em energia cinética do núcleo Th-234 que recua e da partícula $\alpha$. Qual dos dois se afastará mais depressa? Justifique.

**19.86** O cobalto-60 é um isótopo usado em medicina de diagnóstico e no tratamento do câncer e que decai por emissão de radiação $\gamma$. Calcule o comprimento de onda da radiação em nanômetros se a energia do raio $\gamma$ for $2,4 \times 10^{-13}$ J/fóton.

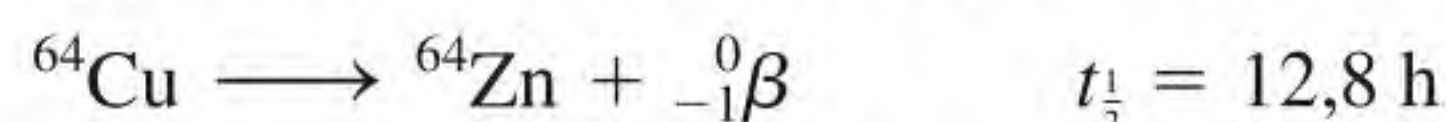
**19.87** O amerício-241 é usado nos detectores de fumaça porque tem um tempo de meia-vida longo (458 a) e as partículas $\alpha$ emitidas são suficientemente energéticas para ionizar as moléculas de ar. A partir do diagrama esquemático de um detector de fumaça apresentado, explique como ele funciona.

Corrente
$^{241}Am$
Bateria

**19.88** Os constituintes do vinho contêm, entre outros, átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Uma garrafa de vinho foi selada há cerca de 6 anos. Para confirmar a sua idade, qual dos isótopos você escolheria em um estudo de datação radioativa? Os tempos de meia-vida dos isótopos são: $^{13}C$: 5730 a; $^{15}O$: 124 s; $^{3}H$: 12,5 a. Suponha que as atividades dos isótopos eram conhecidas na época em que a garrafa foi selada.

**19.89** Indique duas vantagens de um submarino nuclear em relação a um submarino convencional.

**19.90** Em 1997, um cientista de um centro de investigação nuclear na Rússia colocou uma fina chapa de cobre sobre uma esfera de urânio-235 muito enriquecido. De repente, houve uma enorme liberação de radiação, que tornou o ar azul. Três dias mais tarde, o cientista morreu devido aos efeitos da radiação. Explique o que causou o acidente. (*Sugestão:* o cobre é um metal eficaz para refletir nêutrons.)

**19.91** Um isótopo radioativo de cobre decai de acordo com:

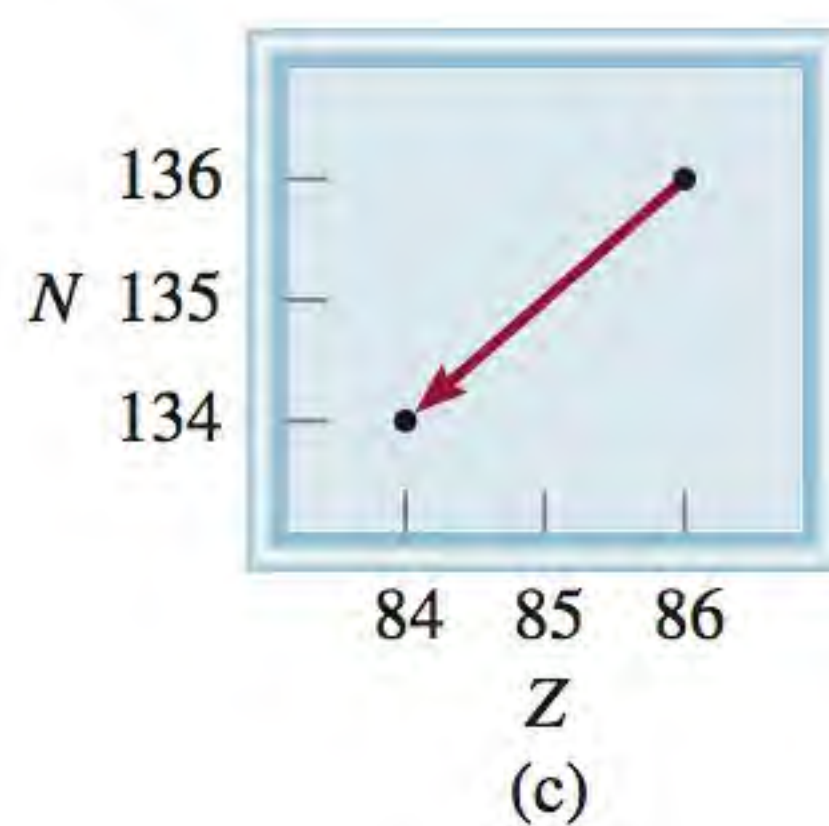
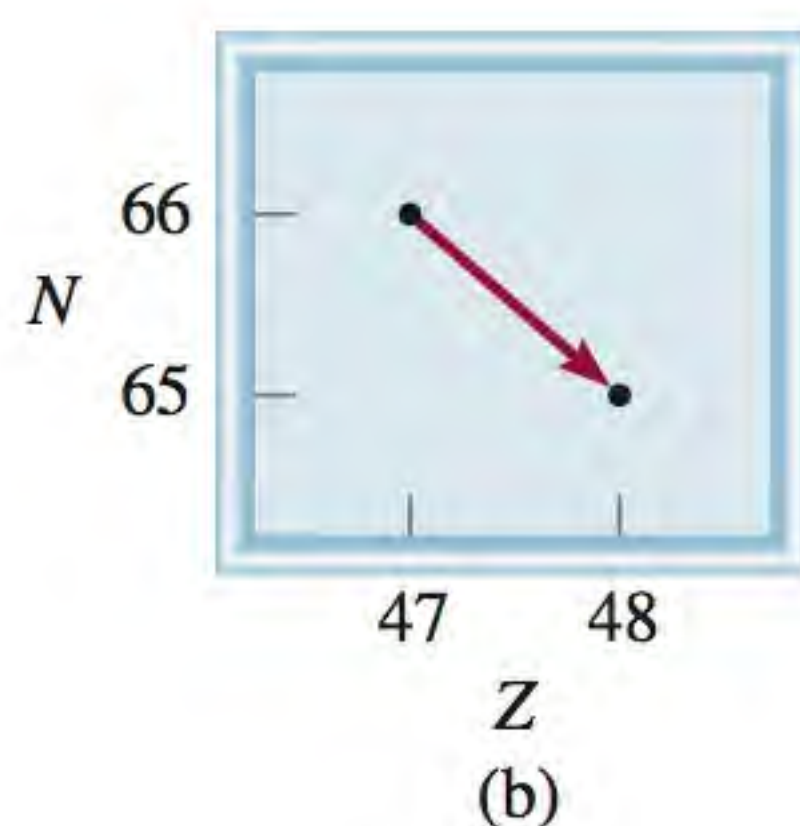
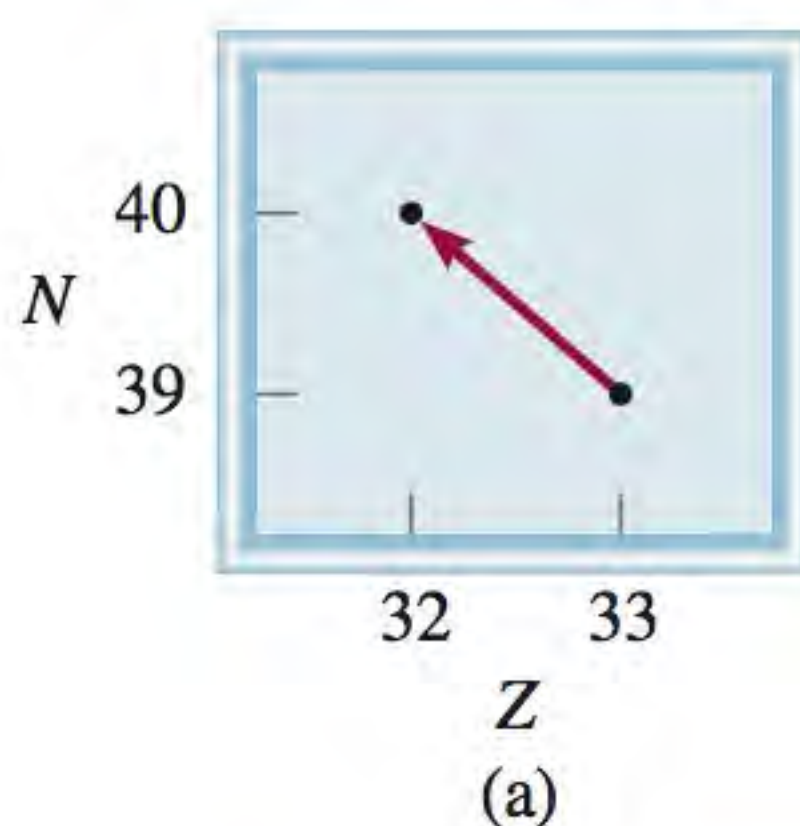
$$^{64}Cu \longrightarrow {}^{64}Zn + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12,8\ h$$

Começando com 84,0 g de $^{64}Cu$, calcule a quantidade de $^{64}Zn$ produzida ao fim de 18,4 h.

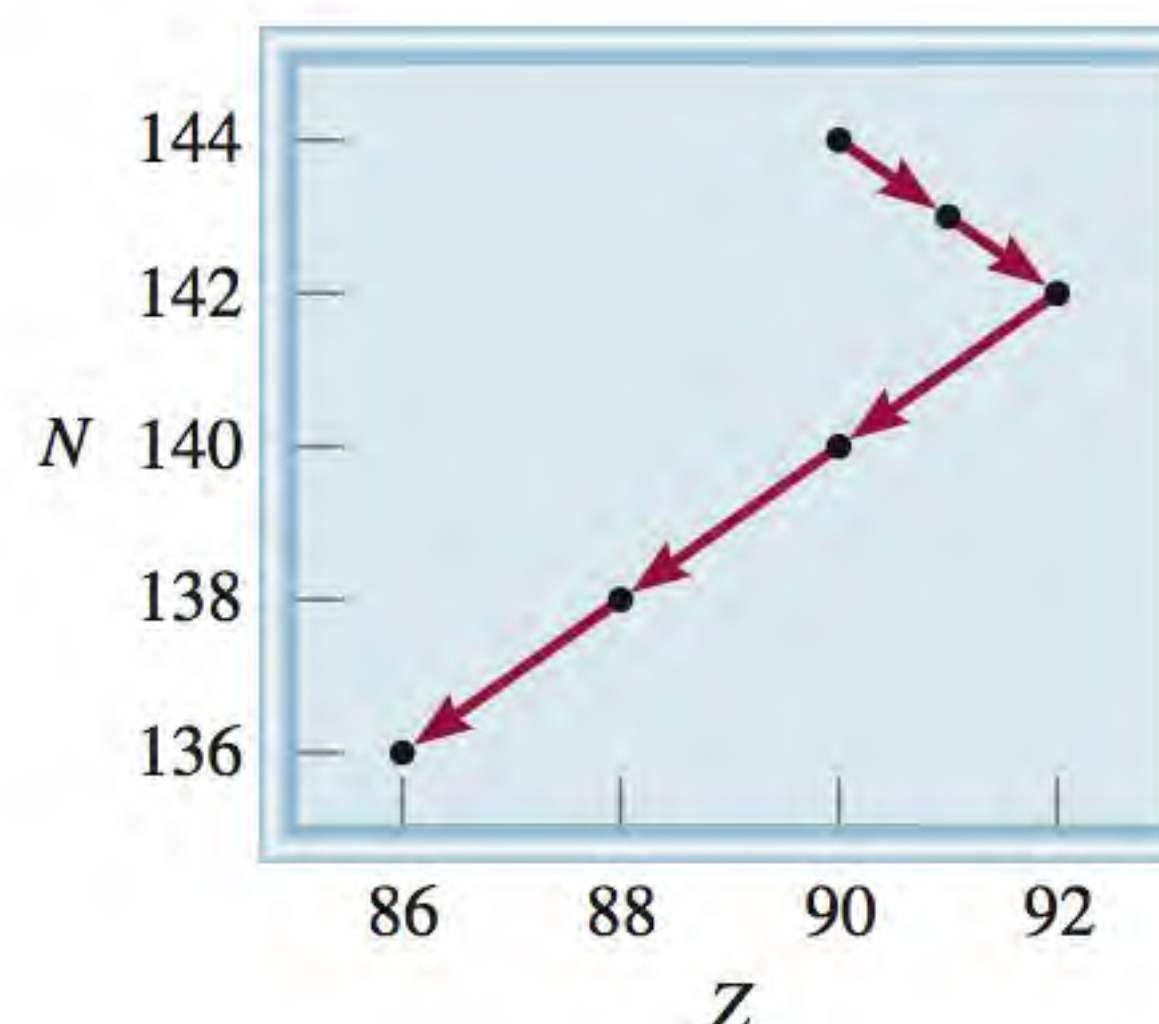
**19.92** Uma amostra com 0,0100 g de um isótopo radioativo com um tempo de meia-vida de $1,3 \times 10^9$ desintegra-se a uma velocidade de $2,9 \times 10^4$ dpm. Calcule a massa molar do isótopo.

**19.93** Em cada um dos diagramas apresentados a seguir, identifique os isótopos envolvidos e o tipo de processo de decaimento. Use o símbolo $^{A}_{Z}X$ para cada isótopo.

N: 40, 39; Z: 32, 33
(a)

N: 66, 65; Z: 47, 48
(b)

N: 136, 135, 134; Z: 84, 85, 86
(c)

**19.94** O diagrama apresentado a seguir mostra parte da série de decaimento do tório. Escreva uma equação nuclear para cada passo da desintegração. Use o símbolo $^{A}_{Z}X$ para cada isótopo.

N: 144, 142, 140, 138, 136; Z: 86, 88, 90, 92

**19.95** O tempo de meia-vida do $^{27}Mg$ é de 9,50 min. (a) Inicialmente havia $4,20 \times 10^{12}$ núcleos de $^{27}Mg$. Quantos núcleos de $^{27}Mg$ restam 30,0 min mais tarde? (b) Calcule as atividades do $^{27}Mg$ (em Ci) a $t = 0$ e $t = 30,0$ min. (c) Qual é a probabilidade de qualquer um dos núcleos de $^{27}Mg$ decair em um intervalo de 1 s? Qual é o pressuposto feito neste cálculo?

**19.96** O isótopo radioativo $^{238}Pu$, utilizado em marca-passos, desintegra-se emitindo uma partícula alfa com um tempo de meia-vida de 86 anos. (a) Escreva uma equação para o processo de desintegração. (b) A energia da partícila alfa emitida é $9,0 \times 10^{-13}$ J, que é a energia por desintegração. Pressupondo que toda a energia da partícula alfa é utilizada para alimentar o marca-passo, calcule a saída de potência a $t = 0$ e $t = 10$ anos. Inicialmente havia 1,0 mg de $^{238}Pu$ no marca-passo. (*Sugestão:* Depois de 10 anos, a atividade do isótopo diminuiu em 8,0%. A potência é medida em watts ou em J/s.)

**19.97** (a) Pressupondo que a forma de um núcleo é esférica, mostre que o seu raio ($r$) é proporcional à raiz cúbica do número de massa ($A$). (b) Geralmente, o raio de um núcleo é dado por $r = r_0A^{1/3}$, onde $r_0$, a constante de proporcionalidade, é dada por $1,2 \times 10^{-15}$ m. Calcule o volume do núcleo de $^{238}U$.

**19.98** A quantidade de um material radioativo é muitas vezes estimada pela sua atividade (medida em curies ou millicuries) e não pela sua massa. Em um procedimento de varredura do cérebro, um paciente com 70 kg foi injetado com 20,0 mCi de $^{99m}Tc$, que se desintegra emitindo fótons de raio $\gamma$ com uma meia-vida de 6,0 h. Dado que o RBE destes fótons é 0,98 e apenas dois terços dos fótons são absorvidos pelo corpo, calcule a dose em rem recebida pelo paciente. Pressuponha que todos os núcleos de $^{99m}Tc$ se desintegram enquanto estiverem no corpo. A energia de um fóton gama é $2,29 \times 10^{-14}$ J.

**19.99** Descreva, com as equações apropriadas, os processos nucleares que levam à formação dos gases nobres He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn. (*Sugestão:* o hélio se forma a partir do decaimento radioativo, o neônio se forma a partir da emissão de pósitrons do $^{22}Na$, a formação de Ar, Xe e Rn é abordada neste capítulo e o Kr é produzido a partir da fissão do $^{235}U$.)

**19.100** Os desenhos das bombas atômicas modernas contêm, além do urânio ou do plutônio, pequenas quantidades de trítio e de deutério para aumentar o poder de explosão. Qual é o papel do trítio e do deutério nessas bombas?

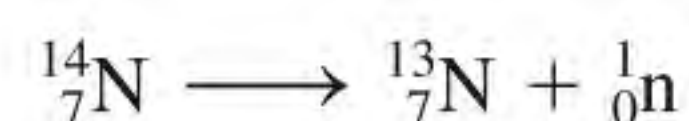
**19.101** Qual é a fonte de calor das atividades vulcânicas terrestres?

**19.102** As partículas alfa, produzidas a partir de processos de desintegração radioativos, eventualmente pegam elétrons da vizinhança para formar átomos de hélio. Calcule o volume (mL) de He recolhido a CPTP quando 1,00 g de $^{226}$Ra puro for armazenado em um recipiente fechado durante 100 anos. (*Sugestão:* Focando-se apenas nas meias-vidas que são curtas em comparação com 100 anos e ignorando os esquemas de desintegração menores da Tabela 19.3, primeiro mostre que há 5 partículas $\alpha$ geradas por desintegração de $^{226}$Ra para $^{206}$Pb.)

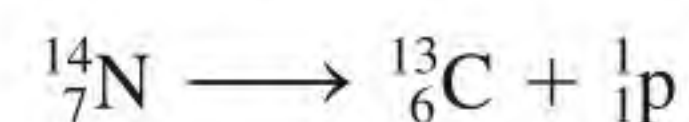
**19.103** Em 2006, um ex-agente da KGB foi assassinado em Londres. As investigações demonstraram que a causa da morte foi o envenenamento com o isótopo radioativo $^{210}$Po, colocado na sua comida/bebida. (a) $^{210}$Po é preparado pelo bombardeamento de $^{209}$Bi com nêutrons. Escreva uma equação para a reação. (b) Quem descobriu o elemento polônio? (*Sugestão:* ver Apêndice 1.) (c) O tempo de meia-vida do $^{210}$Po é de 138 d e ele decai com a emissão de uma partícula $\alpha$. Escreva uma equação para o processo de decaimento. (d) Calcule a energia de uma partícula $\alpha$ emitida. Pressuponha que o núcleo pai e o núcleo filho têm energia cinética igual a zero. As massas atômicas são: $^{210}$Po (209,98285 u), $^{206}$Pb (205,97444 u), $^{4}_{2}\alpha$ (4,00150 u). (e) A ingestão de 1 $\mu$g de $^{210}$Po pode ser fatal. Qual é a energia total liberada por esta quantidade de $^{210}$Po?

**19.104** Um elétron e um pósitron foram acelerados a uma velocidade perto da velocidade da luz antes de colidirem em um acelerador de partículas. A colisão resultante produziu uma partícula exótica com uma massa muitas vezes maior do que a de um próton. O resultado viola a lei da conservação de massa?

**19.105** O volume do núcleo de um átomo é $1,33 \times 10^{-42}$ m$^3$. O núcleo contém 110 nêutrons. Identifique o átomo e escreva o símbolo do átomo como $^{A}_{Z}$X (*Sugestão:* ver Problema 19.97.)

**19.106** Neste capítulo aprendemos a calcular a energia de ligação nuclear, que está relacionada com a estabilidade de um determinado núcleo. Também é possível estimar a energia de ligação de um único núcleon (nêutron ou próton) ao resto do núcleo. (a) A partir da seguinte equação nuclear e das massas nucleares, calcule a energia de ligação de um único nêutron:

$$^{14}_{7}\text{N} \longrightarrow {}^{13}_{7}\text{N} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

(*Informação útil:* $^{14}_{7}$N: 14,003074 u; $^{13}_{7}$N: 13,005738 u; $^{1}_{0}$n: 1,00866 u.) (b) Por um processo semelhante, podemos calcular a energia de ligação de um único próton de acordo com a seguinte equação

$$^{14}_{7}\text{N} \longrightarrow {}^{13}_{6}\text{C} + {}^{1}_{1}\text{p}$$

(*Informação útil:* $^{13}_{6}$C: 13,003355 u; $^{1}_{1}$p 1,00794 u.) Comente seus resultados.

## Interpretação, modelagem e estimativa

**19.107** Quais das seguintes situações são mais perigosas para a saúde: um isótopo radioativo com um tempo de meia-vida curto ou um isótopo radioativo com um tempo de meia-vida longo? Pressuponha quantidades molares iguais e o mesmo tipo de radiação e energias comparáveis por partícula emitida.

**19.108** Para iniciar uma fusão de reação deutério-deutério, estimou-se que cada núcleo necessita de uma energia cinética inicial de cerca de $4 \times 10^{-14}$ J. Qual seria a temperatura correspondente para o processo? Por que o valor da temperatura é uma superestimativa?

**19.109** Em uma obra de ficção científica, um engenheiro nuclear desenhou um carro alimentado pela fusão de deutério-deutério. Durante um determinado período, o automóvel consumiu 0,2 g de deutério como combustível. Quantos litros de gasolina teriam de ser queimados para igualar a energia gerada pelo deutério? (Para informações sobre o conteúdo energético da gasolina, veja o Problema 17.73.)

**19.110** A liberação de resíduos radioativos para o ambiente quando ocorre uma avaria em um reator nuclear é muitas vezes piorada pelas explosões no reator provocadas por hidrogênio gasoso, como foi o caso de Fukushima, no Japão, em 2011. Explique o que provocou a explosão de hidrogênio. (*Informação útil:* as varetas de combustível nuclear são suportadas por tubos de liga de zircônio.)

## Respostas dos exercícios

**19.1** $^{78}_{34}$Se. **19.2** $2,63 \times 10^{-10}$ J; $1,26 \times 10^{-12}$ J/núcleon.
**19.3** $^{106}_{46}\text{Pd} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{109}_{47}\text{Ag} + {}^{1}_{1}\text{p}$.

MISTÉRIO QUÍMICO

## A falsificação da arte no século xx

Han van Meegeren deve ser um dos poucos falsificadores a ficar satisfeito com a análise técnica do seu trabalho. Em 1945, ele foi capturado pela polícia holandesa acusado de ter vendido um quadro do artista holandês Jan Vermeer (1632-1675) à Alemanha nazista. Este era um crime punível com a morte. Van Meegeren disse que o quadro em questão, intitulado *A mulher apanhada em adultério*, não só era uma falsificação, como ele tinha "produzido" outros quadros de Vermeer.

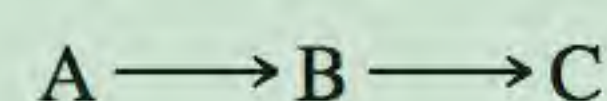
Para provar sua inocência, van Meegeren criou outro Vermeer para demonstrar a sua habilidade em imitar o mestre holandês. Ele foi absolvido da acusação de colaborar com o inimigo, mas foi condenado por falsificação. Ele morreu de ataque cardíaco antes de cumprir a pena de 1 ano. Após 20 anos da morte de van Meegeren, os estudiosos de arte debateram se pelo menos um dos seus trabalhos, *Cristo e os seus discípulos em Emaús,* era uma falsificação ou um Vermeer verdadeiro. O mistério foi resolvido em 1968 usando uma técnica radioativa.

O chumbo branco – o hidroxicarbonato de chumbo [$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$] – é um pigmento usado pelos artistas desde sempre. O metal no composto é extraído do seu minério, a galena (PbS), que contém urânio e os seus descendentes em equilíbrio com ele. Por equilíbrio radioativo entende-se que um dado isótopo da série de desintegração é formado a partir do seu precursor à mesma velocidade a que ele próprio se desintegra, e por isso a sua concentração (e a sua atividade) mantém-se constante no tempo. Este equilíbrio radioativo é perturbado na extração química do chumbo do seu minério. Há dois isótopos na série de desintegração do urânio que são de particular importância neste processo: $^{226}$Ra ($t_{1/2}$ = 1600 a) e $^{210}$Pb ($t_{1/2}$ = 21 a). (Ver Tabela 19.3). A maior parte do $^{226}$Ra é removida durante a extração do chumbo do seu minério, mas o $^{210}$Pb fica eventualmente no chumbo branco, junto com o isótopo estável de chumbo ($^{206}$Pb). Já sem o apoio do seu antecessor de vida relativamente longa, o $^{226}$Ra, o $^{210}$Pb começa a decair sem reabastecimento. Este processo continua até que a atividade do $^{210}$Pb esteja de novo em equilíbrio com a quantidade muito menor de $^{226}$Ra que sobreviveu ao processo de separação. Supondo que a razão das concentrações de $^{210}$Pb para $^{226}$Ra é 100:1 na amostra após a extração, demoraria cerca de 270 anos para restabelecer o equilíbrio para o $^{210}$Pb.

Se Vermeer na realidade pintou o *Emaús* em meados do século XVII, o equilíbrio radioativo já teria se estabelecido no pigmento branco em 1960. Mas este não foi o caso. A análise radioquímica mostrou que a tinta usada tinha menos de 100 anos. Portanto, o quadro não podia ser um trabalho de Vermeer.

### Questões químicas

1. Escreva as equações da desintegração do $^{226}$Ra e do $^{210}$Pb.
2. Considere a série de decaimento consecutivo a seguir:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

onde A e B são isótopos radioativos e C é um isótopo estável. Sabendo que o tempo de meia-vida de A é 100 vezes a de B, trace um gráfico das concentrações das três espécies em função do tempo no *mesmo* gráfico. Se no início houvesse apenas A, qual das espécies atingiria o equilíbrio?

Cristo e os seus discípulos em Emaús, quadro atribuído a Han van Meegeren.

3. As velocidades de desintegração do $^{210}$Pb e do $^{226}$Ra na tinta com chumbo branco tirada do *Emaús* em 1968 eram 8,5 e 0,8 desintegrações por minuto por grama de chumbo (dpm/g), respectivamente. (a) Quantas meias-vidas do $^{210}$Pb haviam decorrido entre 1660 e 1968? (b) Se Vermeer tivesse pintado o *Emaús*, qual seria a velocidade de decaimento do $^{210}$Pb em 1660? Comente sobre a razoabilidade deste valor.
4. Para fazer suas falsificações parecerem autênticas, van Meegeren reutilizava telas de quadros antigos. Ele enrolou um de seus quadros para criar rachaduras na pintura para se assemelhar a trabalhos antigos. O exame com raios X deste quadro mostrou não apenas a pintura oculta, mas também as suas rachaduras. Como esta descoberta revelou aos cientistas que a pintura por cima era de origem mais recente?

# 20 Química na atmosfera



Os relâmpagos transformam o nitrogênio atmosférico e o oxigênio em óxido nítrico que finalmente é convertido em nitratos

## Neste capítulo

- Começamos examinando as regiões e a composição da atmosfera terrestre. (**20.1**)
- Depois estudamos um fenômeno natural – a aurora boreal – e um fenômeno criado pelo homem – o brilho do ônibus espacial – nas camadas superiores da atmosfera. (**20.2**)
- Em seguida estudamos a diminuição do ozônio na estratosfera e os seus efeitos negativos e as formas de retardar seu progresso. (**20.3**)
- Focando eventos na troposfera, examinamos primeiro as erupções vulcânicas. (**20.4**)
- Estudamos as causas e as consequências dos gases do efeito estufa e as formas de reduzir as emissões de dióxido de carbono e de outros gases prejudiciais. (**20.5**)
- Constatamos que a chuva ácida é causada principalmente pelas atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e a calcinação de sulfetos metálicos. Analisamos as formas de minimizar a produção de dióxido de enxofre e de óxido de nitrogênio. (**20.6**)
- Outra forma de poluição de origem humana é o *smog* – o resultado do uso intenso dos automóveis. Examinamos os mecanismos de formação do *smog* e as maneiras de reduzir a poluição. (**20.7**)
- Finalmente, consideramos alguns exemplos de poluentes interiores, como o radônio, o monóxido e o dióxido de carbono e o formaldeído. (**20.8**)

Estudamos definições básicas em química e examinamos as propriedades de gases, líquidos, sólidos e soluções. Vimos a ligação química e as forças intermoleculares e como a cinética química e os conceitos de equilíbrio químico nos ajudam a compreender a natureza das reações químicas. É apropriado, nesta altura, aplicar os nossos conhecimentos ao estudo de um sistema extremamente importante: a atmosfera. Embora a atmosfera da Terra tenha uma composição simples, a sua química é muito complexa e ainda não completamente compreendida. Os processos químicos que ocorrem na nossa atmosfera são induzidos pela radiação solar, mas estão intimamente ligados a acontecimentos naturais e atividades humanas na superfície da Terra.

Neste capítulo discutiremos a estrutura e composição da atmosfera, junto com alguns dos processos químicos que ali ocorrem. Consideraremos também as principais fontes de poluição do ar e as perspectivas para controlá-las.

## 20.1 A atmosfera da Terra

A Terra é única entre os planetas do nosso sistema solar porque tem uma atmosfera quimicamente ativa e rica em oxigênio. Marte, por exemplo, tem uma atmosfera muito menos espessa formada por cerca de 90% de dióxido de carbono. Júpiter, por outro lado, não tem superfície sólida; é formado por 90% de hidrogênio, 9% de hélio e 1% de outras substâncias.

Pensa-se que cerca de 3 ou 4 bilhões de anos atrás, a atmosfera da Terra consistia principalmente em amônia, metano e água. Havia pouco oxigênio livre, se é que havia. A radiação ultravioleta (UV) do Sol provavelmente penetrava a atmosfera, tornando a superfície da Terra estéril. Contudo, a mesma radiação UV pode ter iniciado as reações químicas (talvez por baixo da superfície) que conduziram, por fim, à vida na Terra. Os organismos primitivos usavam a energia do Sol para quebrar o dióxido de carbono (produzido pela atividade vulcânica) a fim de obter carbono, que incorporavam nas suas próprias células. O principal subproduto deste processo, chamado de *fotossíntese,* é o oxigênio. A *fotodecomposição* do vapor de água por luz UV é outra importante fonte de oxigênio. Ao longo do tempo, os gases mais reativos, como a amônia e o metano, quase que desapareceram, e hoje a nossa atmosfera consiste principalmente em oxigênio e nitrogênio gasosos. Os processos biológicos determinam, em grande parte, as concentrações atmosféricas destes gases, um dos quais é reativo (oxigênio) e o outro inerte (nitrogênio).

A Tabela 20.1 apresenta a composição do ar seco ao nível do mar. A massa total da atmosfera é cerca de $5{,}3 \times 10^{18}$ kg. A água está excluída desta tabela porque a sua concentração no ar pode variar drasticamente de acordo com o lugar.

A Figura 20.1 mostra os principais processos envolvidos no ciclo do nitrogênio na natureza. O nitrogênio molecular, com a sua ligação tripla, é uma molécula muito estável. Contudo, o nitrogênio atmosférico gasoso é convertido em nitratos e outros compostos suscetíveis de serem assimilados por algas e plantas por meio da ***fixação do nitrogênio****, a conversão do nitrogênio molecular em compostos de nitrogênio,* feita por processos biológicos e industriais. Outro mecanismo importante para a produção de nitratos a partir do nitrogênio gasoso é aquele provocado pelos relâmpagos. Os passos são

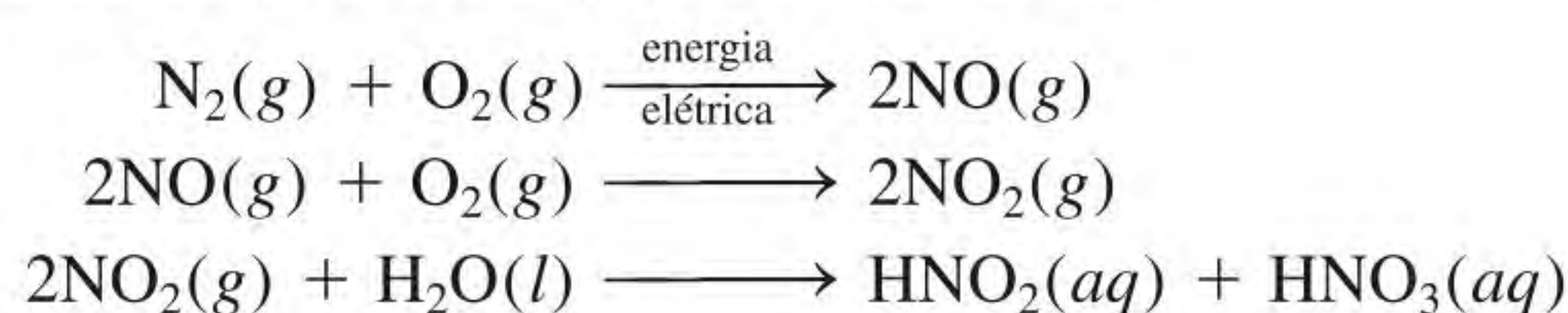
$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{elétrica}]{\text{energia}} 2NO(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(aq) + HNO_3(aq)$$

Por ano, são produzidas cerca de 30 milhões de toneladas de $HNO_3$ por este processo. O ácido nítrico é convertido em sais de nitrato no solo. Estes nutrientes são usados pelas plantas, que por sua vez são ingeridas pelos animais. Os

**Tabela 20.1** Composição do ar seco no nível do mar

| Gás | Composição (% em volume) |
|---|---|
| $N_2$ | 78,03 |
| $O_2$ | 20,99 |
| Ar | 0,94 |
| $CO_2$ | 0,033 |
| Ne | 0,0015 |
| He | 0,000524 |
| Kr | 0,00014 |
| Xe | 0,000006 |

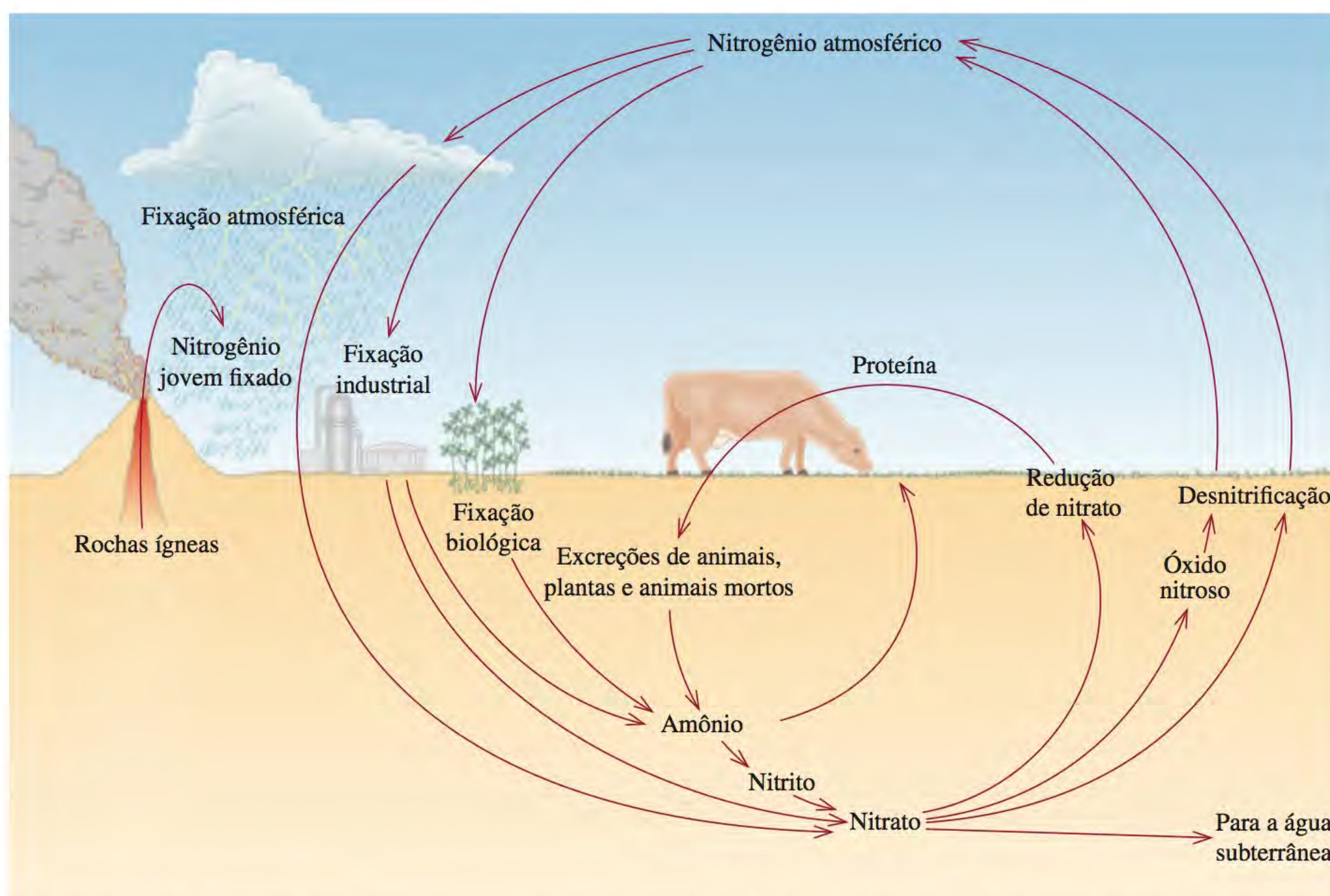



**Figura 20.1** O ciclo do nitrogênio. Embora o nitrogênio da atmosfera seja praticamente inexaurível, deve ser combinado com o hidrogênio ou o oxigênio antes de ser assimilado pelas plantas, que por sua vez são consumidas pelos animais. O nitrogênio jovem é o nitrogênio que não participou previamente no ciclo do nitrogênio.

animais usam os nutrientes das plantas transformando-os em proteínas e outras biomoléculas essenciais. A desnitrificação inverte a fixação do nitrogênio completando o ciclo. Por exemplo, certos organismos anaeróbicos decompõem as excreções de animais, assim como plantas e animais mortos, a fim de produzir nitrogênio molecular livre a partir de nitratos.

Os principais processos do ciclo global do oxigênio estão representados na Figura 20.2. Este ciclo é complicado pelo fato de o oxigênio ter diversas formas químicas. O oxigênio atmosférico é removido pela respiração e por vários processos industriais (principalmente combustão), que produzem dióxido de carbono. A fotossíntese é o principal mecanismo pelo qual se regenera o oxigênio molecular a partir do dióxido de carbono e da água.

Os cientistas dividem a atmosfera em várias camadas de acordo com a variação da temperatura e a composição (Figura 20.3). A região mais ativa em relação a fenômenos visíveis é a ***troposfera***, *a camada da atmosfera que contém cerca de 80% da massa total de ar e praticamente todo o vapor de água da atmosfera.* Apesar de a troposfera ser a camada mais fina (10 km), é ali onde ocorrem os eventos mais significativos do clima – chuva, relâmpagos, furacões. A temperatura diminui quase linearmente quando a altitude aumenta nesta região.

*Acima da troposfera está a* ***estratosfera,*** *constituída por nitrogênio, oxigênio e ozônio.* Na estratosfera, a temperatura do ar *aumenta* com a altitude. Este efeito de aquecimento resulta de reações exotérmicas iniciadas pela radiação UV do Sol (que discutiremos na Seção 20.3). Um dos produtos desta sequência de reações é o ozônio ($O_3$) que, como veremos brevemente, serve para impedir que os raios UV prejudiciais atinjam a superfície da Terra.

Na ***mesosfera,*** que fica *acima da estratosfera,* a concentração de ozônio e outros gases é baixa e a temperatura diminui quando a altitude aumenta. A ***termosfera***, ou ***ionosfera***, *é a camada superior da atmosfera.* O aumento da tem-

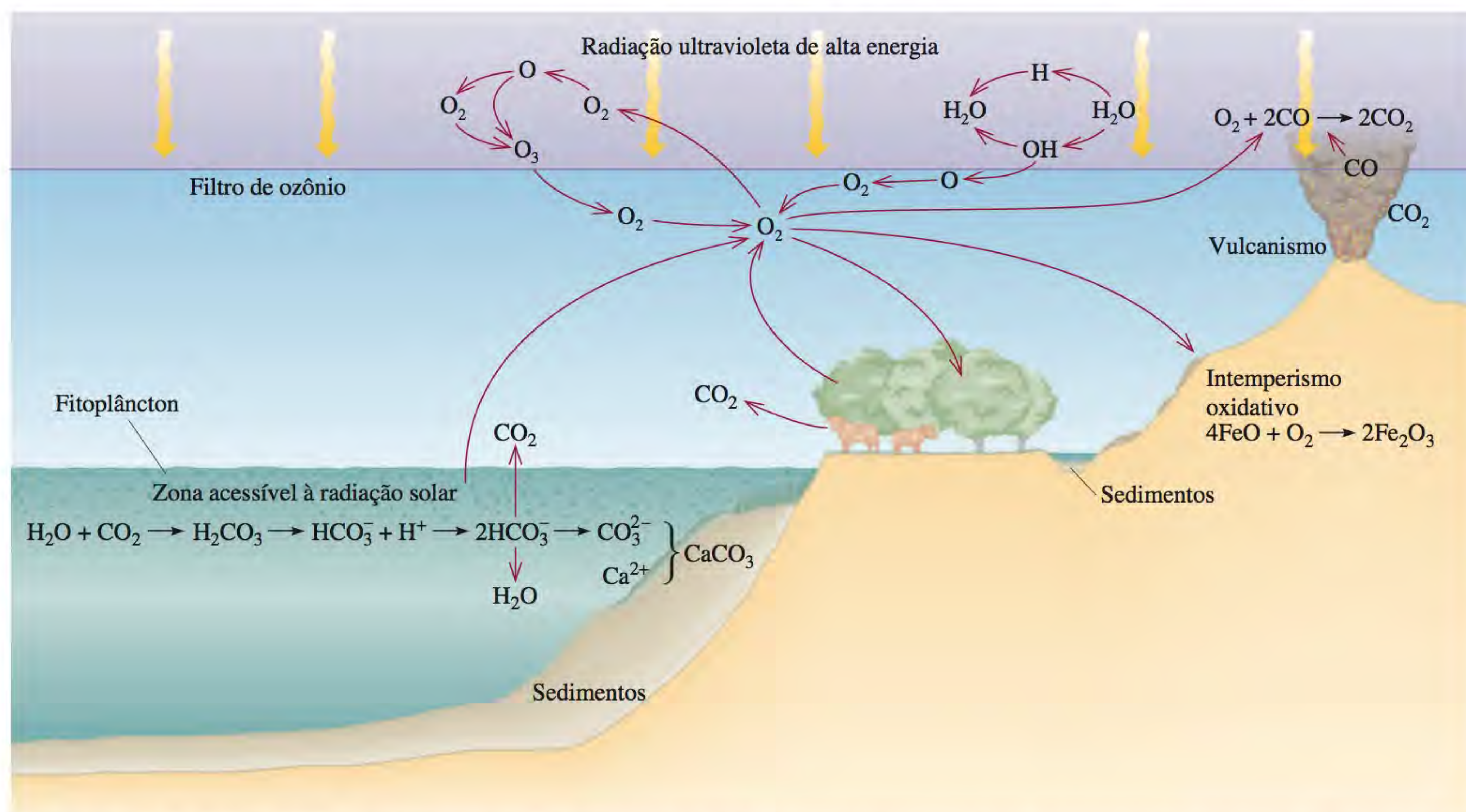
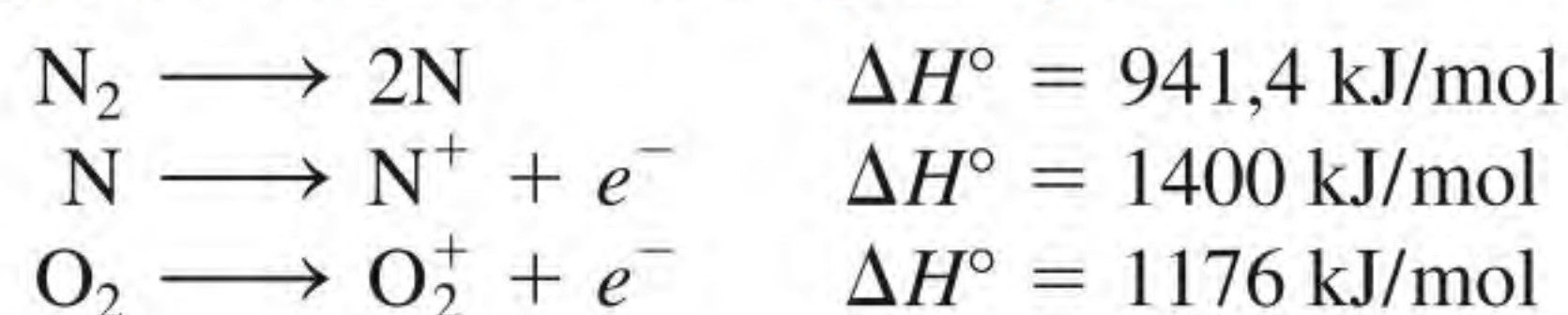



**Figura 20.2** Ciclo do oxigênio. O ciclo é complicado pois o oxigênio aparece em muitas formas e combinações químicas, principalmente como oxigênio molecular na água, e em compostos orgânicos e inorgânicos.

peratura nesta região é o resultado do bombardeamento de oxigênio e nitrogênio moleculares e espécies atômicas por partículas energéticas do sol, como elétrons e prótons. As seguintes reações são exemplos típicos

$$N_2 \longrightarrow 2N \qquad \Delta H^\circ = 941{,}4 \text{ kJ/mol}$$
$$N \longrightarrow N^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1400 \text{ kJ/mol}$$
$$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1176 \text{ kJ/mol}$$

No sentido inverso, estes processos liberam uma quantidade de energia equivalente, principalmente como calor. As partículas ionizadas são responsáveis pela reflexão das ondas de rádio para a Terra.

## 20.2 Fenômenos nas camadas mais externas da atmosfera

Nesta seção discutiremos dois fenômenos espetaculares que ocorrem nas regiões externas da atmosfera. Um é um acontecimento natural, e o outro, um subproduto curioso das viagens espaciais humanas.

### Aurora boreal e aurora austral

Violentas erupções na superfície do Sol, chamadas de *rajadas solares,* ejetam inúmeros elétrons e prótons para o espaço, onde interferem nas transmissões de rádio e criam espectáculos de luz celestial conhecidos como *auroras* (Figura 20.4). Estes elétrons e prótons colidem com as moléculas e os átomos na parte superior da atmosfera da Terra, ionizando-os e excitando-os eletronicamente. Por fim, as moléculas excitadas e os íons retornam ao estado fundamental emitindo luz. Por exemplo, um átomo de oxigênio excitado emite fótons em comprimentos de onda de 558 nm (verde) e entre 630 nm e 636 nm (vermelho):

$$O^* \longrightarrow O + h\nu$$

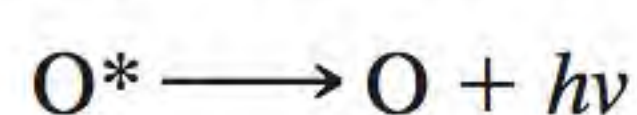
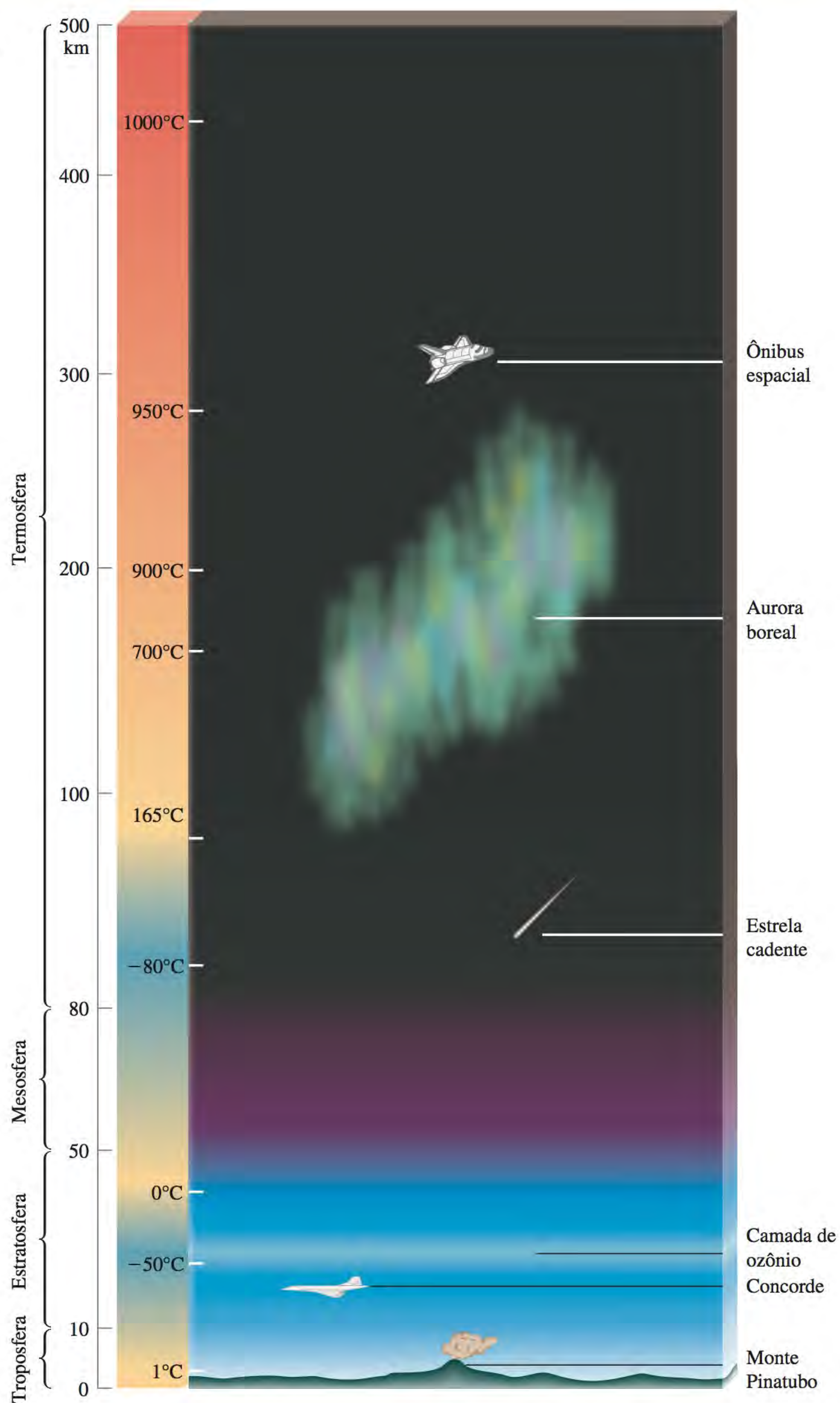
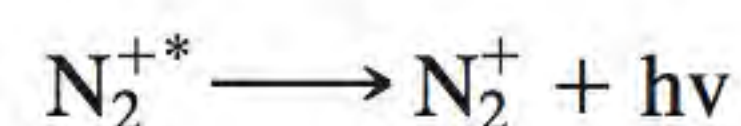



**Figura 20.3** As regiões da atmosfera da Terra. Note a variação da temperatura com a altitude.

onde o asterisco indica uma espécie eletronicamente excitada e *hν* é o fóton emitido (ver Seção 7.2). De modo análogo, as cores azul e violeta que se observam nas auroras resultam da transição na molécula ionizada de nitrogênio:

$$N_2^{+*} \longrightarrow N_2^{+} + h\nu$$

Os comprimentos de onda desta transição estão compreendidos entre 391 e 470 nm.

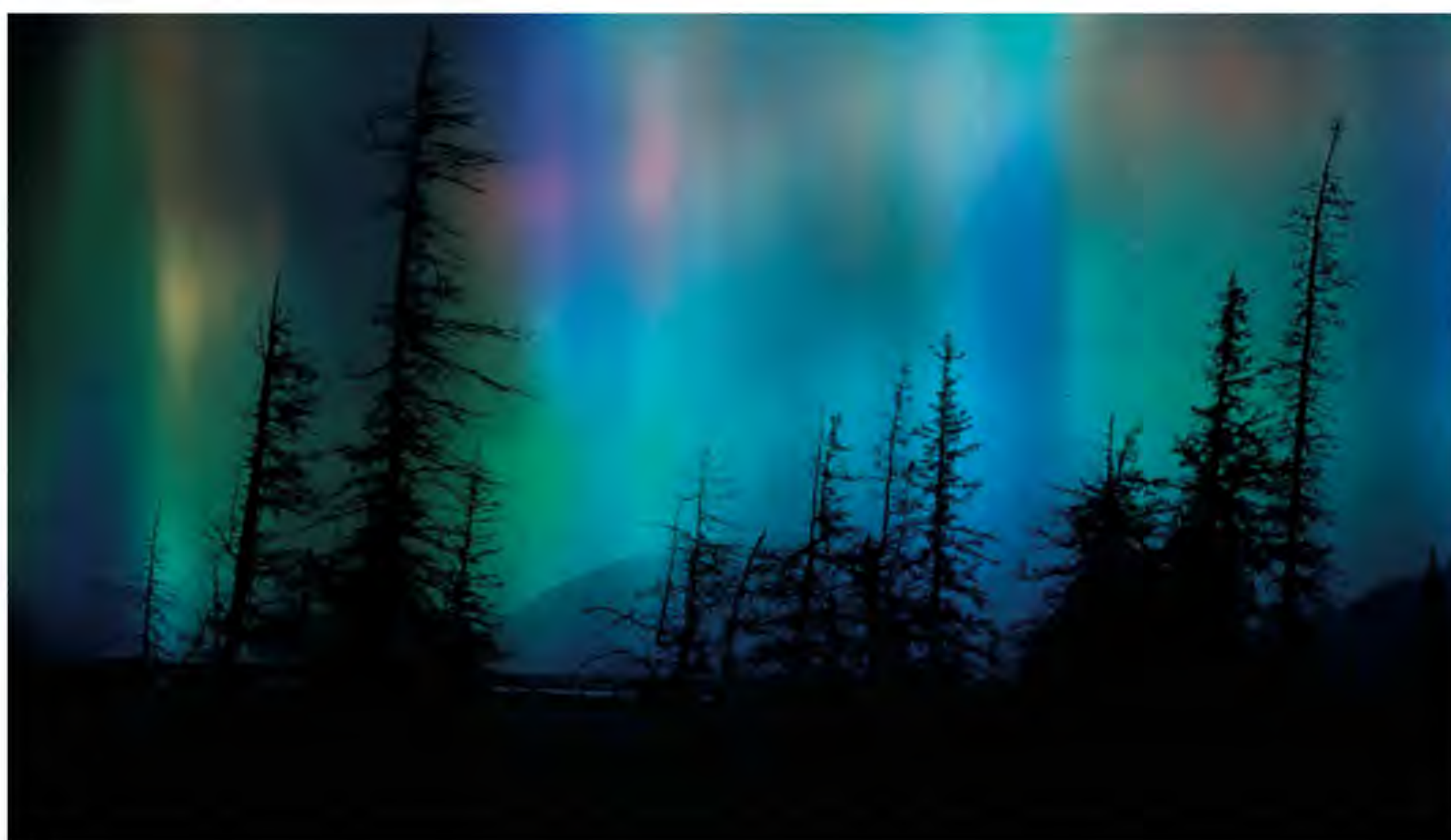



Figura 20.4 A aurora boreal, conhecida comumente como "luzes do norte".

Os feixes de prótons e elétrons solares que se dirigem para a Terra são orientados pelo campo magnético do planeta de modo que a maioria das auroras ocorre em zonas com forma de anel de cerca de 2000 km de diâmetro centradas nos Polos Norte e Sul. No Hemisfério Norte dá-se o nome de *Aurora boreal* a este fenômeno. No Hemisfério Sul, chama-se de *Aurora austral*. Algumas vezes, o número de partículas solares é tão grande que as auroras também são visíveis de outros locais da Terra.

## Exemplo 20.1

A entalpia de ligação do $O_2$ é 498,7 kJ/mol. Calcule o comprimento de onda máximo (nm) de um fóton que pode causar a dissociação de uma molécula de $O_2$.

***Estratégia*** Queremos calcular o comprimento de onda de um fóton que quebre uma ligação O═O. Portanto, precisamos da energia de uma ligação. A entalpia de ligação de $O_2$ é dada em unidades de kJ/mol. As unidades necessárias para a energia de uma ligação são J/molécula. Quando sabemos a energia de uma ligação, podemos calcular a frequência mínima e o comprimento de onda máximo necessários para dissociar uma molécula de $O_2$. Os passos da conversão são

$$\text{kJ/mol} \longrightarrow \text{J/molécula} \longrightarrow \text{frequência do fóton} \longrightarrow \text{comprimento de onda do fóton}$$

***Resolução*** Primeiro calculamos a energia necessária para quebrar uma ligação O═O:

$$\frac{498{,}7 \times 10^3 \text{ J}}{1 \cancel{\text{mol}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} = 8{,}281 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

A energia de um fóton é dada por $E = h\nu$ [Equação (7.2)]. Portanto,

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8{,}281 \times 10^{-19} \text{ J}}{6{,}63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$
$$= 1{,}25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Finalmente, calculamos o comprimento de onda do fóton, dado por $\lambda = c/\nu$ [ver Equação (7.1)], como segue:

$$\lambda = \frac{3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1{,}25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$
$$= 2{,}40 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm}$$

(*Continua*)

Problema semelhante: 20.11

(*Continuação*)

***Comentário*** Em princípio, qualquer fóton com um comprimento de onda de 240 nm ou *inferior* pode dissociar uma molécula de $O_2$.

***Exercício*** Calcule o comprimento de onda (em nm) de um fóton que dissocie uma molécula de $O_3$:

$$O_3 \longrightarrow O + O_2 \quad \Delta H° = 107{,}2 \text{ kJ/mol}$$

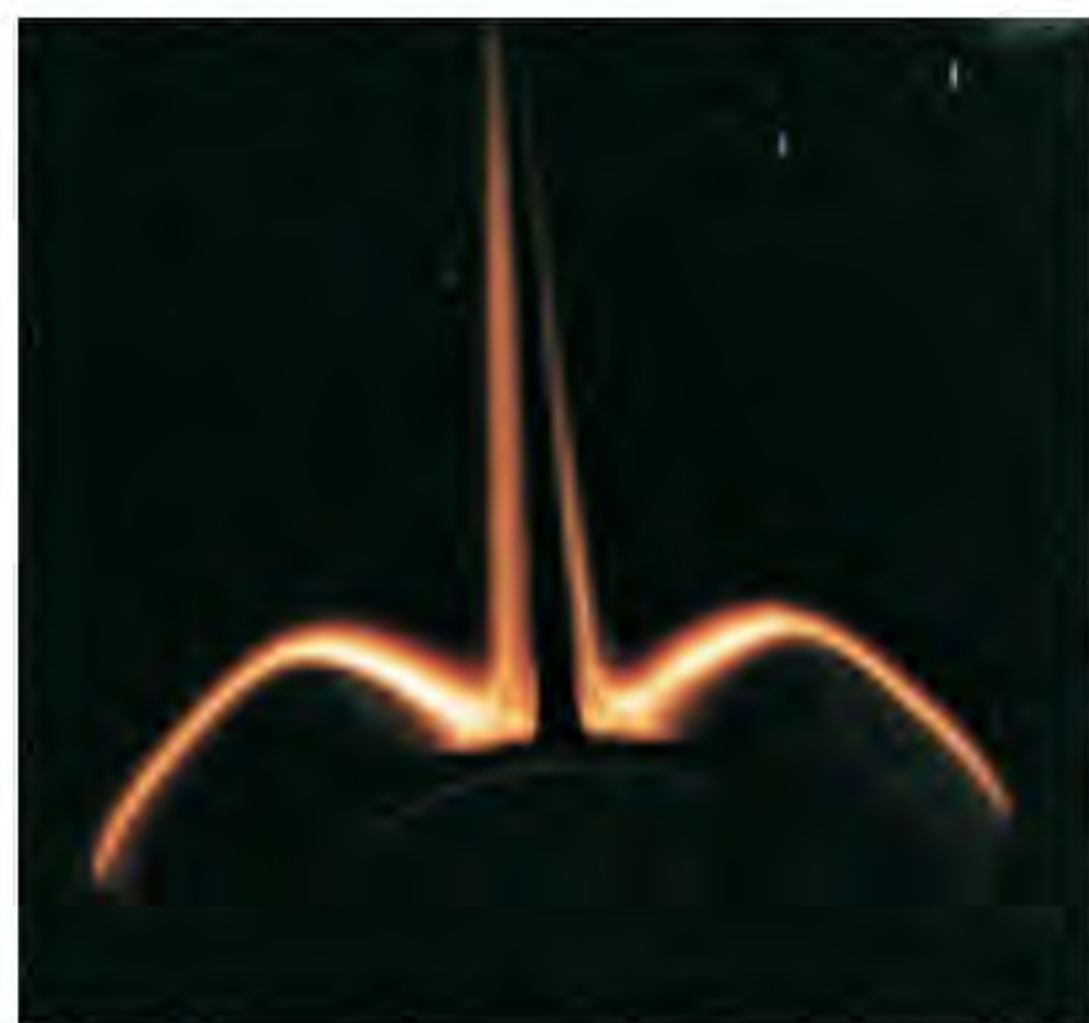
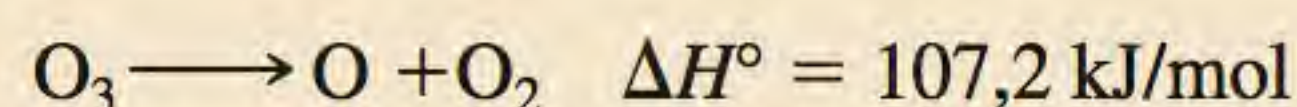
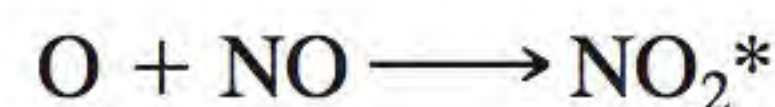
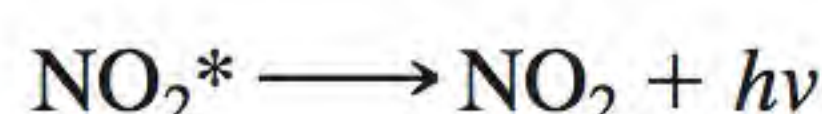



**Figura 20.5** Parte brilhante da cauda do ônibus espacial vista de dentro do veículo.

## O brilho misterioso dos ônibus espaciais

Durante muitos anos os cientistas não conseguiram identificar uma luz especial que afinal é produzida pelos ônibus espaciais que estão na órbita da Terra. Em 1983, os astronautas foram os primeiros a notar um brilho misterioso alaranjado na parte de fora da superfície das suas naves espaciais a uma altitude de cerca de 300 km da Terra (Figura 20.5). A luz, que habitualmente se estende a cerca de 10 cm de distância das placas de sílica protetoras e de outros materiais da superfície, é mais destacada nas partes da nave que estão na direção do voo. Este fato levou os cientistas a postular que a colisão entre os átomos de oxigênio na atmosfera e a nave no seu movimento rápido produzia de algum modo a luz alaranjada. Medições espectroscópicas do brilho, assim como testes de laboratório, sugeriam que o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio ($NO_2$) também eram responsáveis pelo brilho. Acredita-se que os átomos de oxigênio interagem com óxido nítrico adsorvido (isto é, ligado) à superfície do ônibus espacial para formar dióxido de nitrogênio eletronicamente excitado:

$$O + NO \longrightarrow NO_2^*$$

À medida que o $NO_2^*$ se afasta da camada superficial da nave espacial, ele emite fótons de comprimento de onda de 680 nm (alaranjado).

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

Em 1991, quando os astronautas a bordo do ônibus espacial *Discovery* liberaram vários gases do compartilhamento de carga incluindo dióxido de carbono, neônio, xenônio e óxido nítrico, durante uma experiência, surgiu inadvertidamente a explicação deste fenômeno. Estes gases, expelidos um de cada vez, espalharam-se sobre a superfície da parte traseira da nave. O óxido nítrico causou uma intensificação do brilho normal da nave, mas os outros gases não tiveram efeito.

Qual é a origem do óxido nítrico no exterior da nave espacial? Os cientistas acreditam que uma parte pode resultar dos gases de exaustão emitidos pelo foguete do ônibus espacial e outra parte existe na atmosfera circundante. O brilho da nave não o prejudica, mas interfere nas medidas espectroscópicas de objetos distantes feitas a partir da nave espacial.

# 20.3 Diminuição do ozônio na estratosfera

A fotodissociação é a quebra de ligações químicas pela energia radiante.

Conforme mencionado anteriormente, o ozônio na estratosfera impede que a radiação UV emitida pelo Sol atinja a superfície da Terra. A formação do ozônio nesta região começa com a *fotodissociação* das moléculas de oxigênio pela radiação solar de comprimentos de onda inferiores a 240 nm:

$$O_2 \xrightarrow[< 240 \text{ nm}]{\text{UV}} O + O \qquad (20.1)$$

Os átomos de O, que são muito reativos, combinam-se com moléculas de oxigênio para formar ozônio como segue:

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (20.2)$$

onde M é uma substância inerte, por exemplo, $N_2$. O papel de M nesta reação exotérmica é absorver parte do excesso de energia liberada e impedir a decomposição espontânea da molécula de $O_3$. A energia que não é absorvida por M é liberada na forma de calor. (À medida que as moléculas de M passam do estado excitado para o estado fundamental, vão liberando mais calor para a vizinhança.) Além disso, o próprio ozônio absorve radiação UV entre 200 e 300 nm:

$$O_3 \xrightarrow{UV} O + O_2 \qquad (20.3)$$

O processo continua quando O e $O_2$ se recombinam para formar $O_3$ como mostrado na Equação (20.2), aquecendo ainda mais a estratosfera.

Se todo o ozônio estratosférico fosse comprimido em uma única camada na Terra nas CPTP, essa camada teria apenas 3 mm de espessura! Embora a concentração de ozônio na estratosfera seja muito baixa, é suficiente para filtrar (isto é, absorver) a radiação solar na região de 200 a 300 nm [ver Equação (20.3)]. Na estratosfera, ela atua como um escudo protetor contra a radiação UV, que pode causar câncer de pele e mutações genéticas e destruir colheitas e outras formas de vegetação.

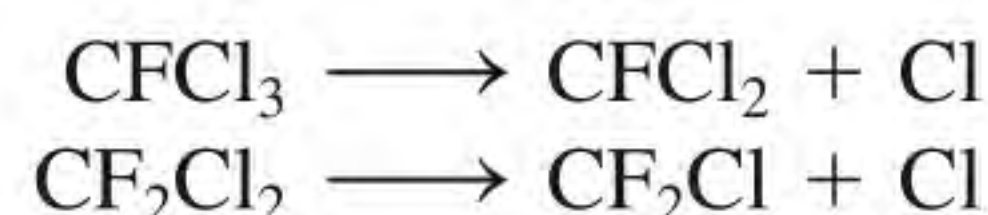
A formação e destruição do ozônio por processos naturais é um equilíbrio dinâmico que mantém uma concentração constante de ozônio na estratosfera. Desde meados de 1970 que os cientistas têm se preocupado com os efeitos malignos de certos clorofluorocarbonetos (CFC) na camada de ozônio. Os CFC, geralmente conhecidos pelo nome comercial de Freons, foram sintetizados pela primeira vez nos anos 1930. $CFCl_3$ (Freon 11), $CF_2Cl_2$ (Freon 12), $C_2F_3Cl_3$ (Freon 113) e $C_2F_4Cl_2$ (Freon 114) são alguns dos mais comuns. Como estes compostos se liquefazem com facilidade, são relativamente inertes, não tóxicos, não combustíveis e voláteis, eles têm sido usados como refrigerantes em geladeiras e aparelhos de ar-condicionado, em vez de dióxido de enxofre ($SO_2$) e amônia ($NH_3$) líquidos, que são altamente tóxicos. Também se usam grandes quantidades de CFC na fabricação de produtos descartáveis, como copos e pratos, como propelentes de aerossóis em latas de *spray* e como solventes para limpar placas de circuitos eletrônicos com soldaduras novas (Figura 20.6). Em 1977, o ano de maior produção, cerca de $1{,}5 \times 10^6$ tonelada de CFC foi fabricada nos Estados Unidos. A maior parte dos CFC produzidos para uso comercial e industrial é então descarregada na atmosfera.

Recicláveis
Não recicláveis
Ar-condicionado de carros 21%
Isolamento com espuma 20%
Refrigeração comercial 17%
Outros usos de espumas 13%
Limpeza de solventes 14%
4%
11%
Aerossóis
Outros (esterilização, refrigeração doméstica)

**Figura 20.6** Usos de CFC. O uso de propelentes de aerossóis está proibido desde 1978 nos Estados Unidos.

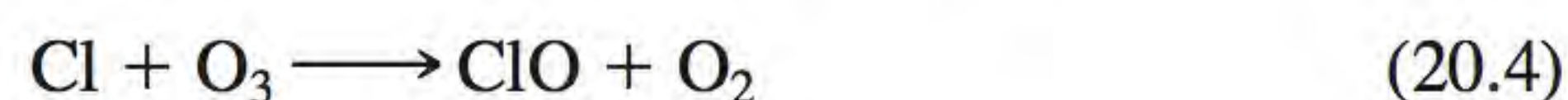
Por serem relativamente inertes, os CFC lentamente difundem-se inalterados para a estratosfera, onde a radiação UV de comprimentos de onda entre 175 nm e 220 nm causa a sua decomposição:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$
$$CF_2Cl_2 \longrightarrow CF_2Cl + Cl$$

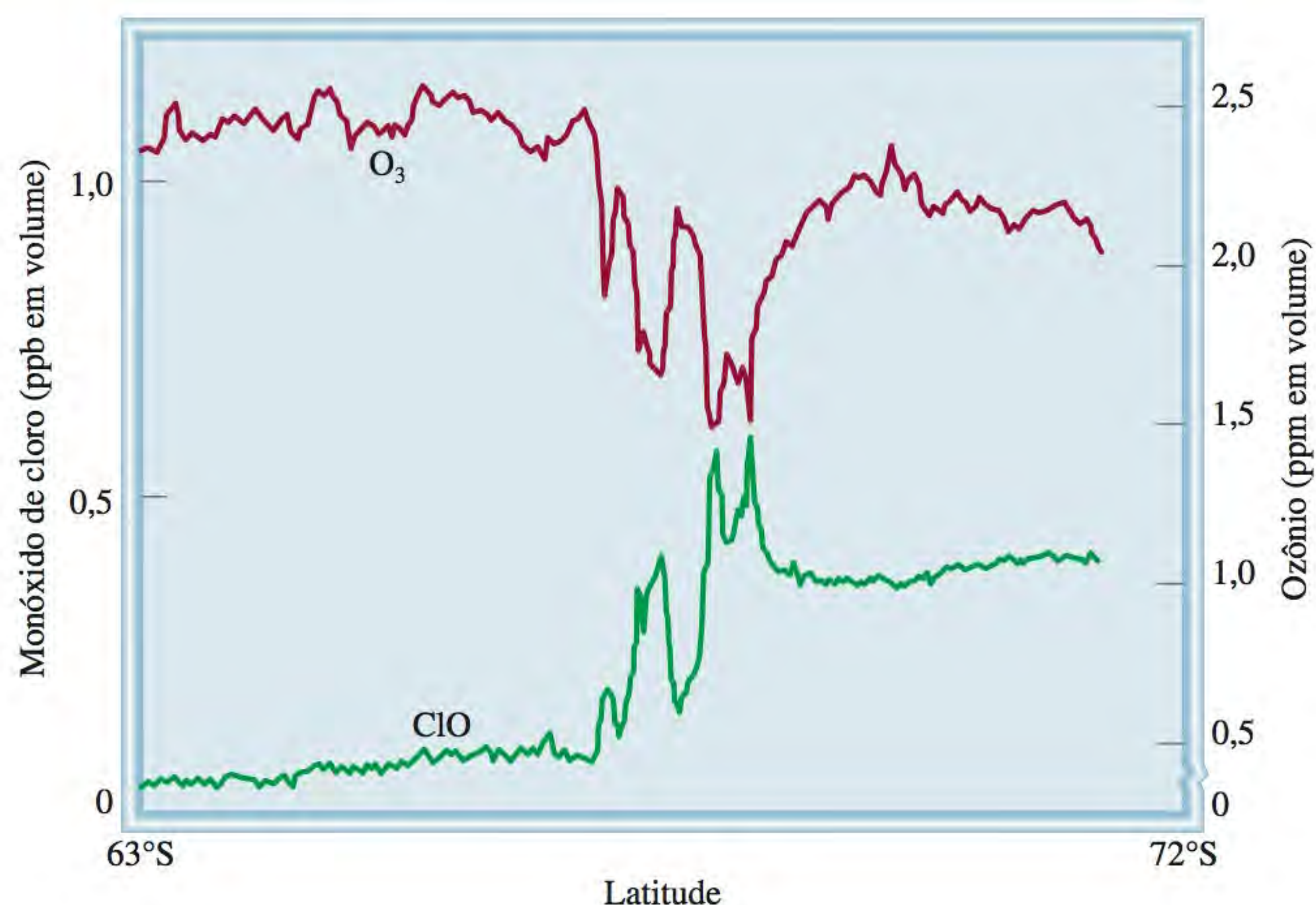
Pode levar anos até que os CFC alcancem a estratosfera.

Os átomos reativos de cloro sofrem então as seguintes reações:

Cl é um catalisador homogêneo.

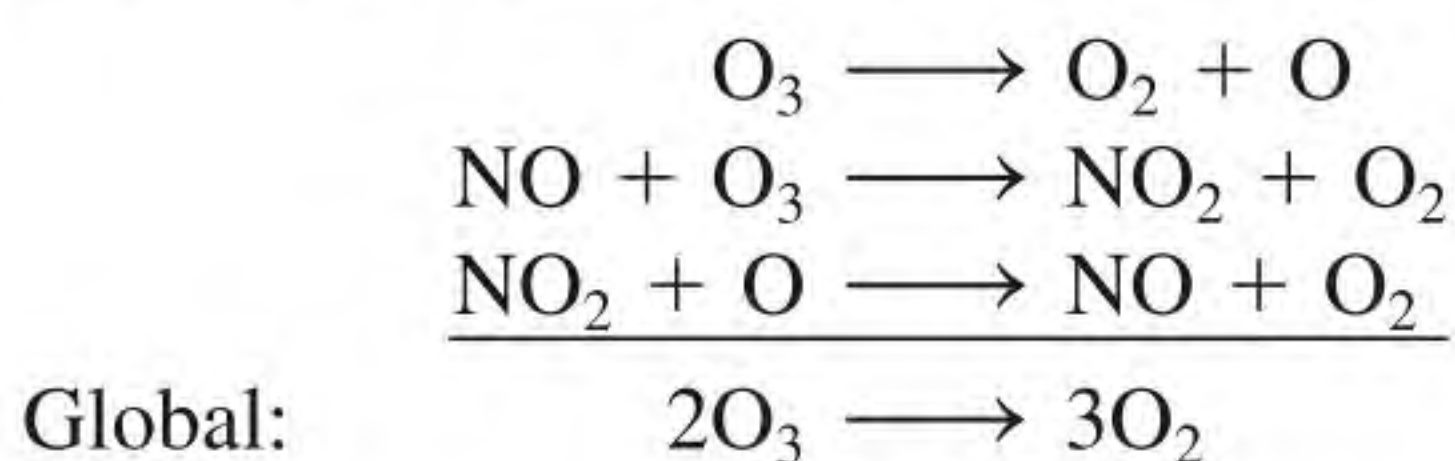
$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (20.4)$$

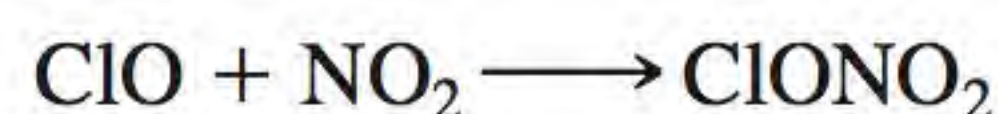
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \qquad (20.5)$$

O resultado global [soma das Equações (20.4) e (20.5)] é a remoção de uma molécula de $O_3$ da estratosfera:

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \qquad (20.6)$$

Figura 20.7 Variações das concentrações de ClO e $O_3$ com a latitude.

Os átomos de oxigênio na Equação (20.5) são fornecidos pela decomposição fotoquímica do oxigênio molecular e do ozônio descrita anteriormente. Note que o átomo de Cl é um catalisador no esquema do mecanismo da reação representado pelas Equações (20.4) e (20.5) porque não é consumido e, portanto, pode participar de muitas dessas reações. Um átomo de Cl pode destruir até 100 000 moléculas de $O_3$ antes de ser removido por qualquer outra reação. A espécie ClO (monóxido de cloro) é um intermediário porque é produzida na primeira etapa elementar [Equação (20.4)] e consumida na segunda etapa [Equação (20.5)]. O mecanismo anterior da destruição do ozônio tem sido confirmado pela detecção de ClO na estratosfera no passado recente (Figura 20.6). Como se pode observar, a concentração de $O_3$ diminui em regiões que têm elevadas quantidades de ClO.

Outro grupo de compostos que pode destruir o ozônio estratosférico são os óxidos de nitrogênio, geralmente denominados $NO_x$. (Exemplos de $NO_x$ são NO e $NO_2$.) Estes compostos resultam dos escapes das naves espaciais supersônicas e das atividades humanas e naturais na Terra. A radiação solar decompõe uma quantidade substancial de outros óxidos de nitrogênio, formando óxido nítrico (NO), que participa da destruição do ozônio como segue:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$
$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$
$$\text{Global:} \quad 2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

Neste caso, NO é o catalisador, e $NO_2$, o intermediário. O dióxido de nitrogênio também reage com o monóxido de cloro para formar nitrato de cloro:

$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2$$

O nitrato de cloro é relativamente estável e serve de “reservatório de cloro”, participando da diminuição do ozônio estratosférico sobre os Polos Norte e Sul.

## Buracos de ozônio polares

Em meados dos anos 1980, começou a tornar-se evidente a existência de um “Buraco de Ozônio Antártico” que se desenvolvia no final do inverno, esgotando o ozônio estratosférico sobre a Antártica em cerca de 50% (Figura 20.8). Na estratosfera, uma corrente de ar conhecida como “vórtex polar” circula pela Antártica no

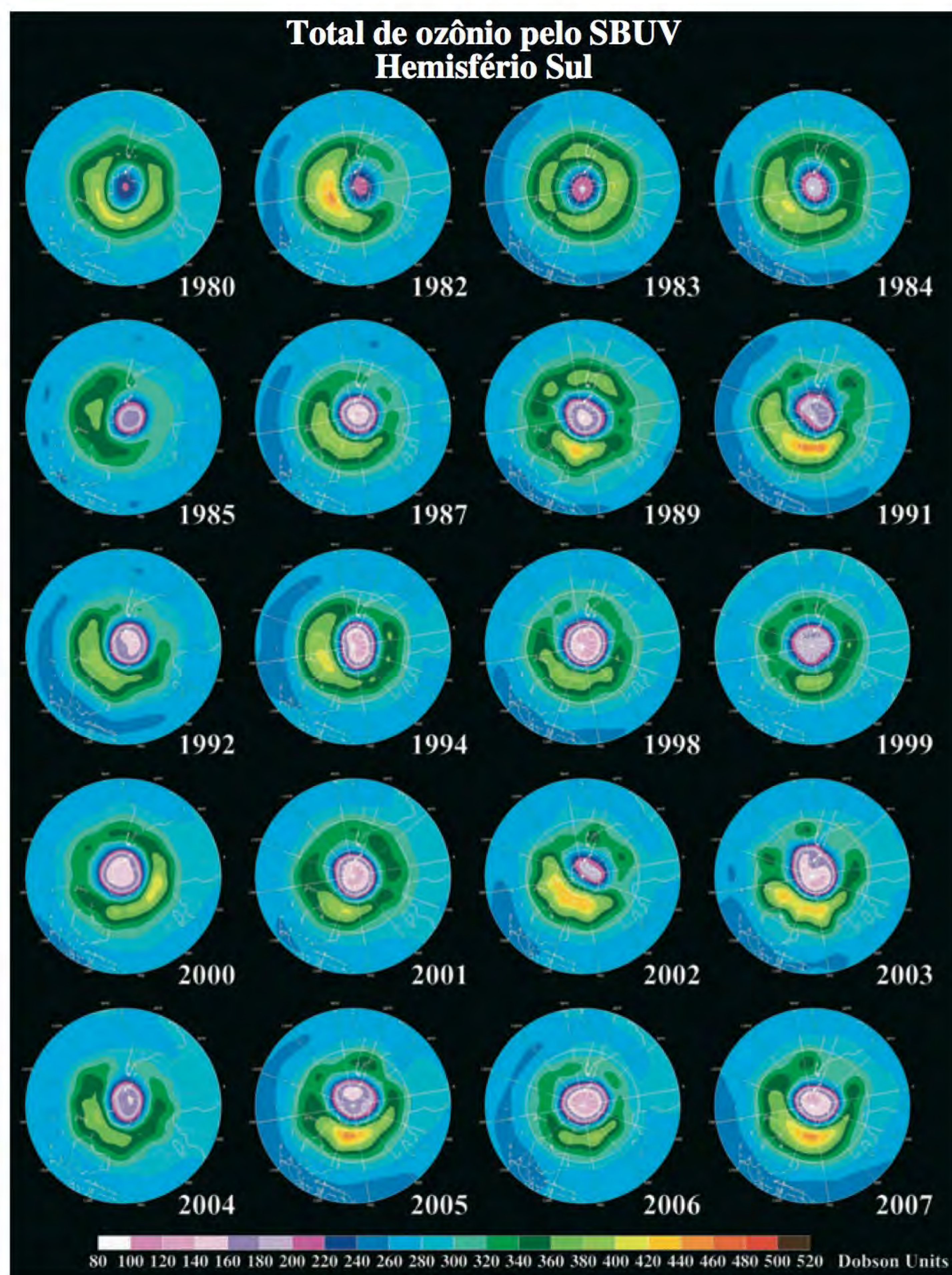
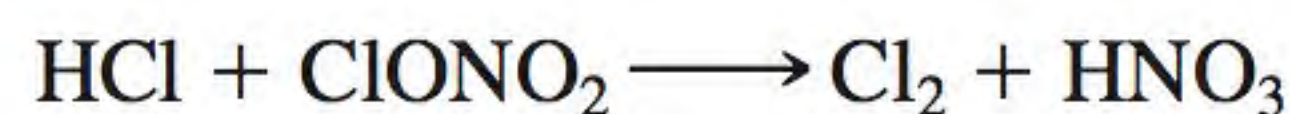
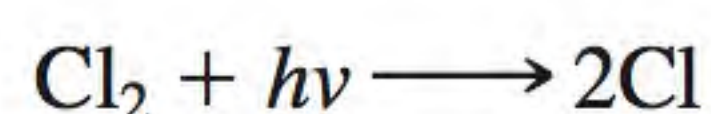



**Figura 20.8** Recentemente, os cientistas verificaram que a camada de ozônio na estratosfera sobre o Polo Sul se tornou mais fina. Este mapa, baseado em dados recolhidos ao longo de vários anos, mostra a diminuição de ozônio em rosa (círculo interior). (*Fonte*: NASA/Goddard Space Flight Center.)

inverno. O ar dentro deste vórtex torna-se extremamente frio durante a noite polar. Esta condição leva à formação de partículas de gelo conhecidas como nuvens estratosféricas polares (PSC)* (Figura 20.9). Estas PSC, atuando como catalisadores heterogêneos, fornecem uma superfície para as reações que convertem HCl (emitido da Terra) e nitrato de cloro em moléculas ainda mais reativas de cloro:

$$HCl + ClONO_2 \longrightarrow Cl_2 + HNO_3$$

No início da primavera, a luz solar converte o cloro molecular em átomos de cloro

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$$

que então atacam o ozônio conforme mostrado anteriormente.

A situação não é tão grave na região ártica, mais quente, onde o vórtex não persiste tanto tempo. Estudos demonstraram que os níveis de ozônio nesta região

* N. de T.: Do inglês – *Polar Stratospheric Clouds*.

**Figura 20.9** Nuvens estratosféricas polares contendo partículas de gelo podem catalisar a formação de átomos de Cl e levar à destruição do ozônio.

diminuíram entre 4 e 8% na década passada. As erupções vulcânicas, como as do Monte Pinatubo nas Filipinas em 1991, injetam grandes quantidades de aerossóis de partículas de poeira e ácido sulfúrico (ver p. 549) para a atmosfera. Estas partículas podem realizar a mesma função catalítica que os cristais de gelo no Polo Sul. Como resultado, acredita-se que o buraco ártico aumentará durante os próximos anos.

Devido às sérias implicações da perda de ozônio na estratosfera, as nações em todo o mundo reconheceram a necessidade de diminuir de forma drástica ou parar totalmente a produção de CFC. Em 1978, os Estados Unidos foram um dos poucos países a proibir o uso de CFC nos *sprays* para cabelo e em outros aerossóis. Em 1987, foi assinado um tratado internacional – o protocolo de Montreal – pela maioria das nações industrializadas, estabelecendo metas para cortes na produção de CFC e a eliminação completa destas substâncias até o ano 2000. Apesar de ter sido feito algum progresso a este respeito, muitas nações não foram capazes de aderir ao tratado devido à importância dos CFC nas suas economias. A reciclagem poderia desempenhar um papel complementar significativo para impedir que os CFC que já existem em aparelhos escapem para a atmosfera. Como mostra a Figura 20.6, mais da metade dos CFC em uso são recuperáveis.

Há um esforço intenso para encontrar substitutos dos CFC que sejam refrigerantes eficazes mas que não prejudiquem a camada de ozônio. Um dos candidatos promissores é o hidroclorofluorocarboneto-134a, ou HCFC-134a ($CF_3CHCl_2$). A presença dos átomos de hidrogênio torna o composto mais suscetível à oxidação na atmosfera baixa, de modo que ele nunca atinge a estratosfera. Especificamente, ele é atacado pelo radical hidroxil na troposfera:

O radical OH é formado por uma série de reações complexas, por ação da luz solar, na troposfera.

$$CF_3CHCl_2 + OH \longrightarrow CF_3CCl_2 + H_2O$$

O fragmento $CF_3CCl_2$ reage com o oxigênio, decompondo-se finalmente em $CO_2$, água e haletos de hidrogênio que são removidos pela água da chuva.

Embora não esteja claro se os CFCs já liberados para a atmosfera finalmente resultarão em um dano catastrófico para a vida na Terra, é concebível que a diminuição do ozônio pode ser atenuada ao reduzir a disponibilidade de átomos de Cl. De fato, alguns químicos sugeriram o envio de uma frota de aviões a fim de espalhar 50 000 toneladas de etano ($C_2H_6$) ou propano ($C_3H_8$) por cima do Polo Sul na tentativa de fechar o buraco da camada de ozônio. O átomo de cloro, sendo uma espécie reativa, reagiria com os hidrocarbonetos como segue:

$$Cl + C_2H_6 \longrightarrow HCl + C_2H_5$$
$$Cl + C_3H_8 \longrightarrow HCl + C_3H_7$$

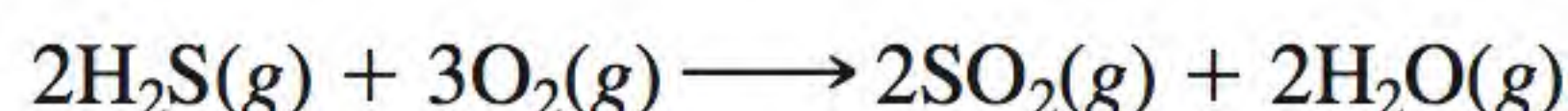
Os produtos destas reações não afetariam a concentração de ozônio. Um plano menos realista é rejuvenescer a camada de ozônio produzindo grandes quantidades de ozônio e liberando-o para a estratosfera a partir de aviões. Tecnicamente esta solução é viável, mas seria muito cara e requereria a colaboração de muitas nações.

Uma vez discutida a química nas regiões mais externas da atmosfera da Terra, vamos agora considerar nas Seções 20.4 até 20.8 os acontecimentos mais próximos de nós, isto é, na troposfera.

## 20.4 Vulcões

As erupções vulcânicas, as mais espetaculares exibições naturais de energia na Terra, influenciam a formação de grande parte da crosta terrestre. O manto superior, imediatamente abaixo da crosta, está quase fundido. Um ligeiro aumento de calor, tal como o gerado pelo movimento de uma placa da crosta por baixo da outra, funde a rocha. A rocha fundida, chamada *magma,* eleva-se até a superfície e ocasiona alguns tipos de erupções vulcânicas.

Um vulcão ativo emite gases, líquidos e sólidos. Os gases lançados para a atmosfera incluem principalmente $N_2$, $CO_2$, HCl, HF, $H_2S$ e vapor de água. Estima-se que os vulcões sejam a fonte de cerca de dois terços do enxofre no ar. Nas encostas do Monte de Santa Helena, cuja última erupção foi em 1980, são visíveis depósitos de enxofre elementar perto do local da erupção. A temperaturas elevadas, o sulfeto de hidrogênio gasoso liberado por um vulcão é oxidado pelo ar:

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Parte do $SO_2$ é reduzido, por outras moléculas de $H_2S$ do vulcão, a enxofre elementar e água:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$$

O resto do $SO_2$ é liberado para a atmosfera, onde reage com água para formar chuva ácida (ver Seção 20.6).

A força tremenda de uma erupção vulcânica transporta uma quantidade apreciável de gás para a estratosfera. Ali o $SO_2$ é oxidado a $SO_3$, que é finalmente convertido a aerossóis de ácido sulfúrico em uma série de mecanismos complexos. Além de destruírem o ozônio na estratosfera (ver p. 912), estes aerossóis podem afetar o clima. Uma vez que a estratosfera está acima dos padrões de clima atmosférico, as nuvens de aerossol muitas vezes persistem por mais de

Depósito de enxofre em um local vulcânico.

**Figura 20.10** Uma erupção vulcânica na ilha do Havaí.

um ano. Elas absorvem radiação solar provocando uma queda da temperatura na superfície da Terra. Contudo, este efeito de resfriamento é mais local do que global, porque depende da localização e da frequência das erupções vulcânicas.

## 20.5 Efeito estufa

**Uma ilustração impressionante do efeito estufa é observada em Vênus, onde a atmosfera é 97% de $CO_2$ e a pressão atmosférica é $9 \times 10^6$ Pa (equivalente a 89 atm). A temperatura na superfície de Vênus é cerca de 730K!**

Embora o dióxido de carbono seja um gás-traço na atmosfera da Terra, com uma concentração de cerca de 0,033% em volume (ver Tabela 20.1), ele desempenha um papel crucial no controle do nosso clima. O ***efeito estufa*** descreve *o aprisionamento do calor perto da superfície da Terra pelos gases na atmosfera, particularmente o dióxido de carbono.* O telhado de vidro de uma estufa transmite luz solar visível e absorve parte da radiação infravermelha (IV) que sai, aprisionando assim o calor. O dióxido de carbono atua de modo semelhante a um telhado de vidro, com a diferença de que o aumento de temperatura na estufa é devido principalmente à restrita circulação do ar no seu interior. Há cálculos que mostram que, se a atmosfera não contivesse dióxido de carbono, a Terra teria uma temperatura 30°C mais baixa!

A Figura 20.11 mostra o ciclo de carbono no nosso ecossistema global. A transferência de dióxido de carbono para e a partir da atmosfera é uma parte essencial do ciclo de carbono. O dióxido de carbono é produzido quando se queima qualquer forma de carbono ou um composto contendo carbono na presença de um excesso de oxigênio. Muitos carbonatos liberam $CO_2$ quando aquecidos e todos liberam $CO_2$ quando tratados com ácido:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

**Figura 20.11** Ciclo do carbono.

Radiação que vem do sol
Energia
Radiação que sai da superfície da Terra
5000 15,000 25,000
Comprimento de onda (nm)

**Figura 20.12** A radiação que vem do Sol e a radiação que sai da superfície da Terra.

O dióxido de carbono também é um subproduto da fermentação do açúcar:

$$\underset{\text{glicose}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \xrightarrow{\text{levedura}} \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH(aq)} + 2CO_2(g)$$

Os carboidratos e outras moléculas complexas contendo carbono são consumidos por animais que, ao respirar, liberam $CO_2$ como produto final do metabolismo:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Conforme mencionado anteriormente, outra fonte importante de $CO_2$ é a atividade vulcânica.

O dióxido de carbono é removido da atmosfera por plantas fotossintéticas e certos microrganismos:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g)$$

**Esta reação necessita de energia radiante (luz visível).**

Depois que as plantas e os animais morrem, o carbono dos seus tecidos é oxidado a $CO_2$ e volta para a atmosfera. Além disso, também há um equilíbrio dinâmico entre o $CO_2$ atmosférico e os carbonatos nos oceanos e lagos.

A energia solar radiante recebida pela Terra é distribuída por uma região de comprimentos de onda entre 100 e 5000 nm, mas grande parte está concentrada no intervalo de 400 a 700 nm, que é a região visível do espectro (Figura 20.12). Pelo contrário, a radiação térmica emitida pela superfície da Terra é caracterizada por comprimentos de onda superiores a 4000 nm (região IV) porque a temperatura na superfície é muito mais baixa que a do Sol. A radiação IV que sai da Terra é absorvida pela água e pelo dióxido de carbono, mas não pelo nitrogênio e oxigênio.

Todas as moléculas vibram, mesmo em temperaturas mais baixas. A energia associada à vibração molecular é quantizada, à semelhança das energias eletrônicas de átomos e moléculas. Para vibrar mais energeticamente, uma molécula deve absorver um fóton de um dado comprimento de onda na região do IV. Primeiro, contudo, o seu momento de dipolo *deve* mudar durante o curso de uma vibração. [Lembre-se de que o momento de dipolo de uma molécula é o produto da carga pela distância entre as cargas (ver p. 425).] A Figura 20.13 mostra como uma molécula diatômica pode vibrar. Se a molécula for homonu-

Forma estável
Alongada
Comprimida

**Figura 20.13** Os movimentos vibratórios de uma molécula diatômica. As ligações químicas são alongadas e comprimidas como uma mola.

Figura 20.14 Os três modos de vibração de uma molécula de água. Pode-se imaginar cada modo de vibração como um movimento dos átomos ao longo das setas e depois invertendo as direções.

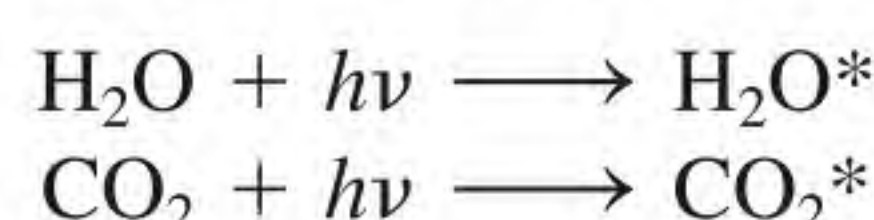
(a) (b)

Figura 20.15 Dois dos quatro modos de vibração de uma molécula de dióxido de carbono. A vibração em (a) não resulta em uma mudança do momento de dipolo, mas a vibração em (b) torna a molécula ativa do IV.

clear, como $N_2$ e $O_2$, não pode haver variação do momento de dipolo; a molécula tem momento de dipolo zero quer os dois átomos estejam muito afastados ou muito próximos. Chamamos essas moléculas de inativas no IV porque elas *não podem* absorver radiação IV. Por outro lado, todas as moléculas heteronucleares diatômicas são ativas no IV; isto é, todas podem absorver radiação IV porque os seus momentos de dipolo mudam constantemente à medida que os comprimentos das ligações variam.

Uma molécula *poliatômica* pode vibrar de vários modos. A água, por exemplo, vibra de três modos, como mostra a Figura 20.14. Como a água é uma molécula polar, é fácil ver que qualquer destas vibrações resulta em uma variação do momento de dipolo porque há variação no comprimento da ligação. Portanto, uma molécula de $H_2O$ é ativa no IV. O dióxido de carbono tem geometria linear e é apolar. A Figura 20.15 mostra dois dos quatro modos de vibração de uma molécula de $CO_2$. Um deles [Figura 20.15(a)] desloca os átomos simetricamente do centro de gravidade e não cria um momento de dipolo, mas a outra vibração [Figura 20.15(b)] é ativa no IV porque o momento de dipolo muda de zero para um valor máximo em uma direção atingindo o mesmo valor máximo quando muda para a outra posição extrema.

Depois de receber um fóton na região do IV, uma molécula de $H_2O$ ou $CO_2$ é promovida a um nível de energia vibracional mais elevado:

$$H_2O + h\nu \longrightarrow H_2O^*$$
$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO_2^*$$

(o asterisco indica uma molécula vibracionalmente excitada). Estas moléculas energeticamente excitadas logo perdem a sua energia em excesso quer por colisão com outras moléculas, quer por emissão espontânea de radiação. Parte desta radiação é emitida para o espaço exterior e parte regressa à superfície da Terra.

Embora a quantidade total de vapor de água na nossa atmosfera não tenha se alterado de modo notável ao longo dos anos, a concentração de $CO_2$ tem aumentado constantemente desde o princípio do século XX, como resultado da queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão). A Figura 20.16 mostra as porcentagens de $CO_2$ emitido devido a atividades humanas nos Estados Unidos, em 1998; a Figura 20.17 mostra a variação da concentração de dióxido de carbono ao longo de um período de anos, medida no Havaí. No Hemisfério Norte, as oscilações climáticas são causadas pela remoção do dióxido de carbono pela fotossíntese durante a estação do crescimento e o seu aumento durante os meses de outono e inverno. O resultado é, nitidamente, um aumento de $CO_2$. A taxa atual desse aumento é de cerca de 1 ppm (1 parte de $CO_2$ por milhão de ar) em volume por ano, que é equivalente a $9 \times 10^9$ toneladas de $CO_2$! Os cientistas fizeram uma estimativa de que, até 2014, a concentração de $CO_2$ excederá os níveis pré-industriais em cerca de 40%.

Além do $CO_2$ e do $H_2O$, outros gases estufa, como os CFC, $CH_4$, $NO_x$ e $N_2O$ contribuem de maneira apreciável para o aquecimento da atmosfera. A Figu-

Produção de eletricidade 35%
Carros e caminhões 30%
Indústria 24%
11%
Aquecimento residencial

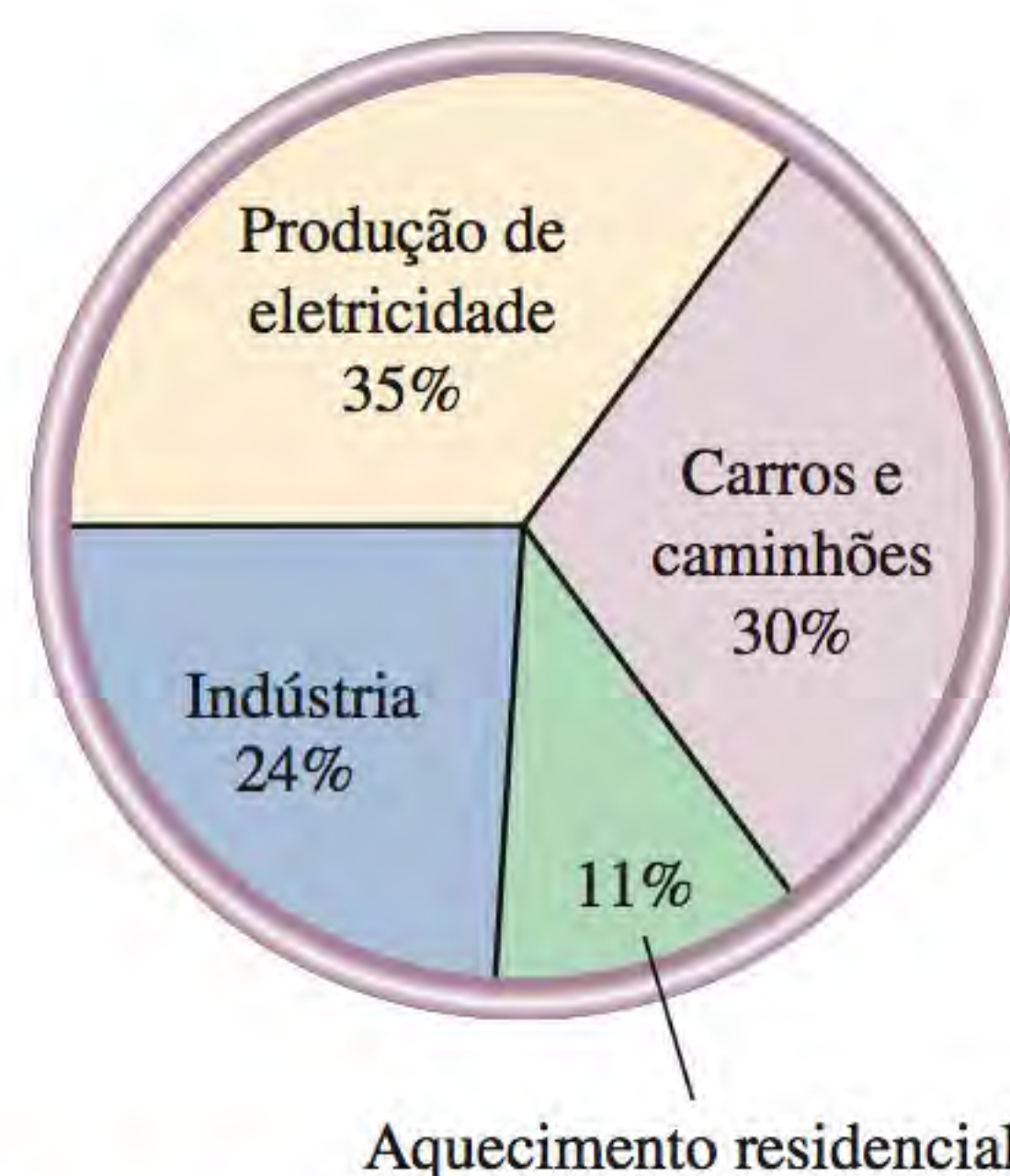



Figura 20.16 Fontes de emissão de dióxido de carbono nos Estados Unidos. Note que nem todo o $CO_2$ emitido entra na atmosfera. Parte dele é aprisionada por "reservatórios" de dióxido de carbono, como o oceano.

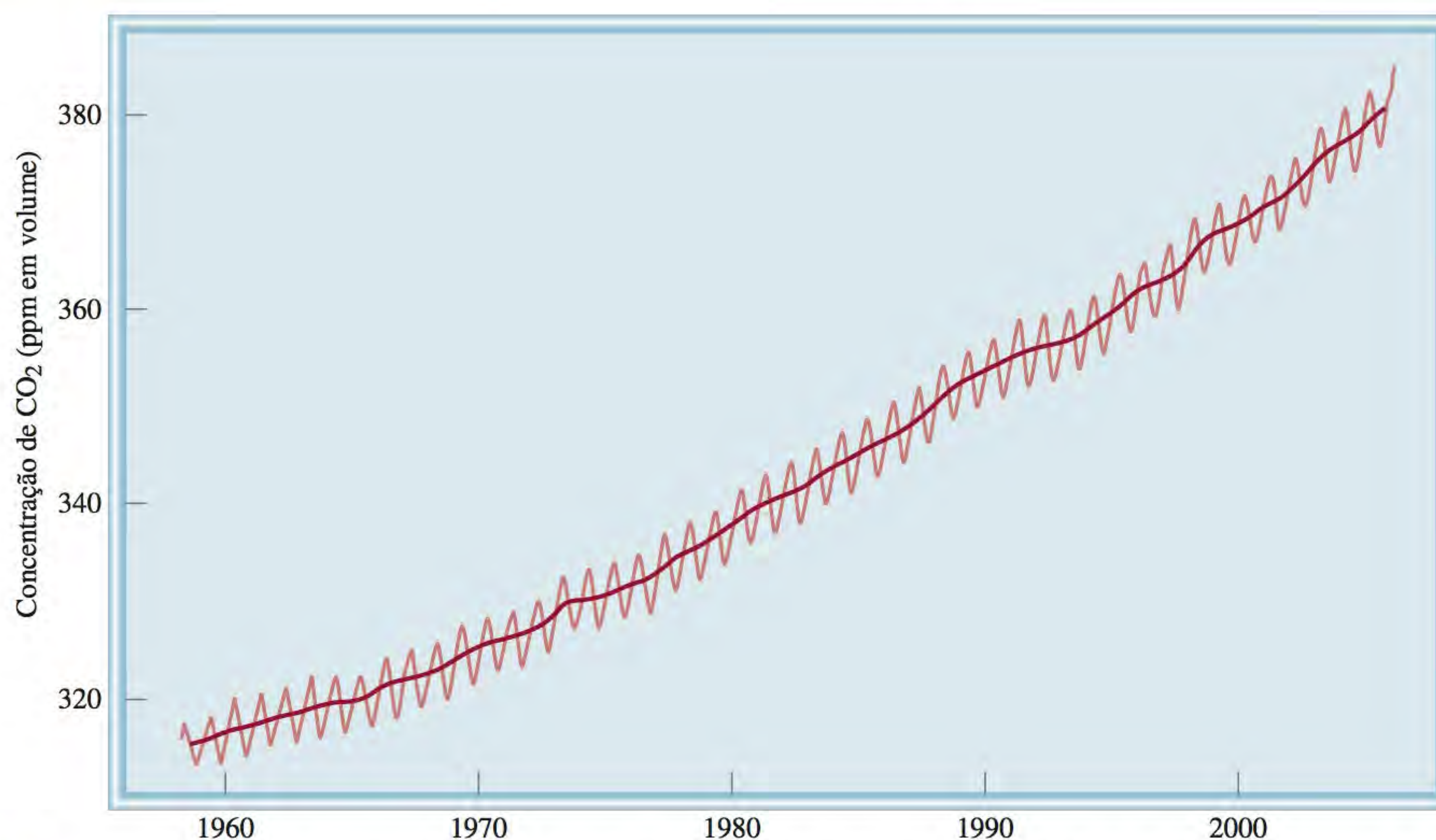



**Figura 20.17** Variação anual da concentração de dióxido de carbono em Mauna Loa, Havaí. A tendência geral aponta um aumento do dióxido de carbono na atmosfera.

ra 20.18 mostra o aumento gradual da temperatura ao longo dos anos, e a Figura 20.19, as contribuições relativas dos gases estufa para o aquecimento global.

Alguns meteorologistas preveem que, se o aumento dos gases estufa continuar à taxa de crescimento atual, a temperatura média da Terra aumentará cerca de 1° a 3°C neste século. Embora um aumento de temperatura de alguns graus pareça insignificante, é, de fato, suficientemente grande para perturbar o balanço térmico na Terra e provocar a fusão dos mantos polares. Consequentemente, o nível do mar subiria e as áreas costeiras seriam inundadas.

Para combater o efeito estufa, devemos diminuir a emissão de dióxido de carbono. Isso pode ser feito ao melhorar a eficiência da energia nos automóveis e no aquecimento e na iluminação domésticos, e ao desenvolver fontes de energia de combustíveis não fósseis, como células fotovoltaicas. A energia nuclear é uma alternativa viável, mas o seu uso é altamente controverso devido à dificuldade de descartar o lixo radioativo e ao fato de as usinas de energia nuclear serem mais propensas a acidentes do que as usinas de energia convencionais (ver Capítulo 19). A

**A diferença nas temperaturas globais entre hoje e a última era glacial é de apenas 4-5°C.**

**Quanto mais nações se industrializarem, mais aumentará a produção de $CO_2$.**

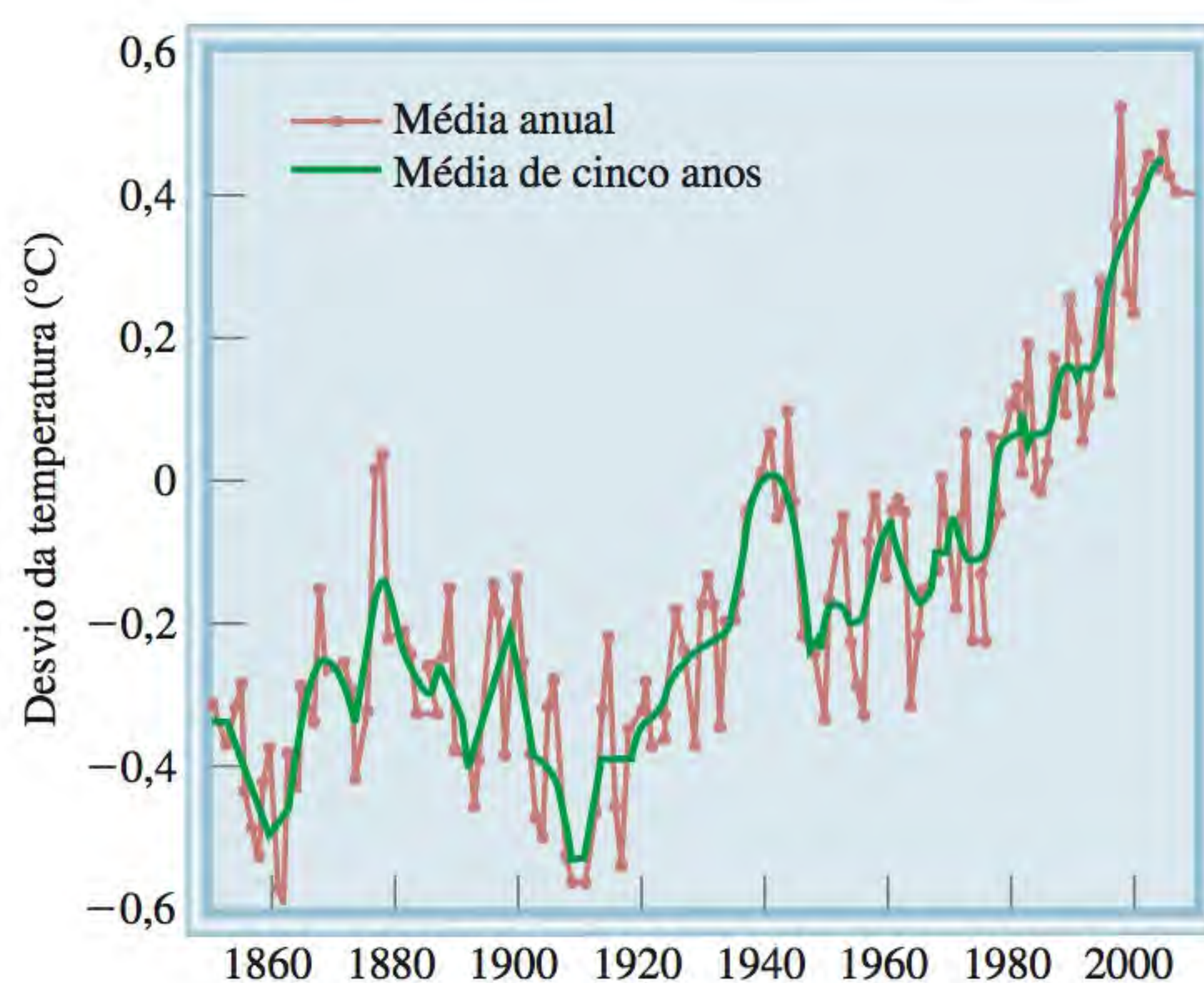



**Figura 20.18** Mudança na temperatura global de 1850 a 2008. (*Fonte*: NASA Goddard Institute for Space Studies.)

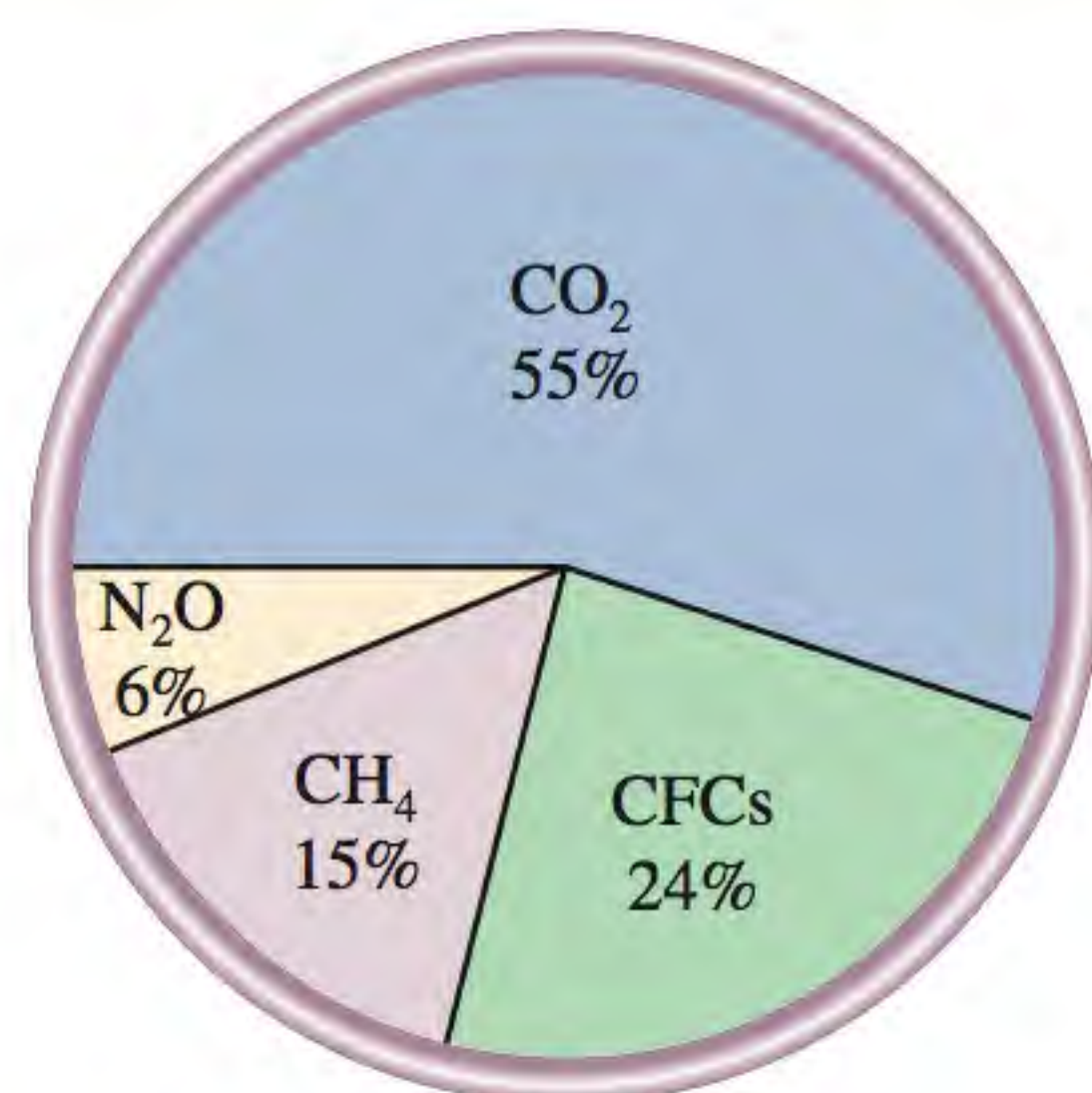



Figura 20.19 Contribuição de vários gases-estufa para o aquecimento global. As concentrações de CFC e metano são muito mais baixas do que as de dióxido de carbono. Contudo, como podem absorver radiação no IV com muito mais eficiência do que o $CO_2$, eles contribuem significativamente para o efeito do aquecimento global.

diminuição sucessiva dos CFC, os gases-estufa mais poderosos, ajudará a amenizar a tendência de aquecimento. A recuperação do gás metano gerado nos campos e a redução dos vazamentos de gás natural são outros passos a fim de controlar o efeito da emissão de $CH_4$. Finalmente, a preservação da Floresta Amazônica, das florestas tropicais no Sudeste Asiático e de outras grandes florestas é vital para manter a concentração de $CO_2$ na atmosfera em estado estacionário. A conversão de florestas em terra arável para plantações e pasto para gado pode causar danos irreparáveis ao ecossistema e alterar permanentemente o padrão climático na Terra.

## Exemplo 20.2

Quais dos seguintes gases seriam classificados como um gás-estufa: CO, NO, $NO_2$, $Cl_2$, $H_2$, Ne?

***Estratégia*** Para se comportar como um gás-estufa, a molécula deve possuir momento de dipolo ou alguns dos seus movimentos vibracionais devem gerar um momento de dipolo temporário. Estas condições imediatamente separam moléculas diatômicas homonucleares de espécies atômicas.

***Resolução*** Somente CO, NO e $NO_2$ (todas moléculas polares) são considerados gases-estufa. Tanto o $Cl_2$ como o $H_2$ são moléculas diatômicas homonucleares e Ne é atômico. Estas três espécies são inativas no IV.

***Exercício*** Qual dos seguintes gases é o gás-estufa mais eficaz: CO ou $H_2O$?

Problema semelhante: 20.36.

## 20.6 Chuva ácida

Os cientistas já sabiam sobre a chuva ácida desde o fim do século XIX, mas ela só se tornou uma questão pública a partir da década de 1970.

Todos os anos, a chuva ácida causa centenas de milhões de dólares de prejuízo a edifícios e estátuas de pedra em todo o mundo. O termo "lepra da pedra" é usado por alguns químicos ambientais para descrever o efeito da corrosão da pedra pela chuva ácida (Figura 20.18). A chuva ácida também é tóxica para a vegetação e vida aquática. Muitos casos bem documentados mostram como a chuva ácida destruiu campos cultivados e florestas e matou organismos aquáticos (ver Figura 15.10).

A água da chuva do Nordeste dos Estados Unidos tem um pH médio de cerca de 4,3 (Figura 20.21). Como o $CO_2$ atmosférico em equilíbrio com a água da chuva não provocaria um pH inferior a 5,5, pensa-se que o dióxido de enxofre

Figura 20.20 O efeito da chuva ácida na estátua de mármore de George Washington na Praça Washington em Nova York. As fotografias foram feitas com um intervalo de 50 anos (1944-1994).

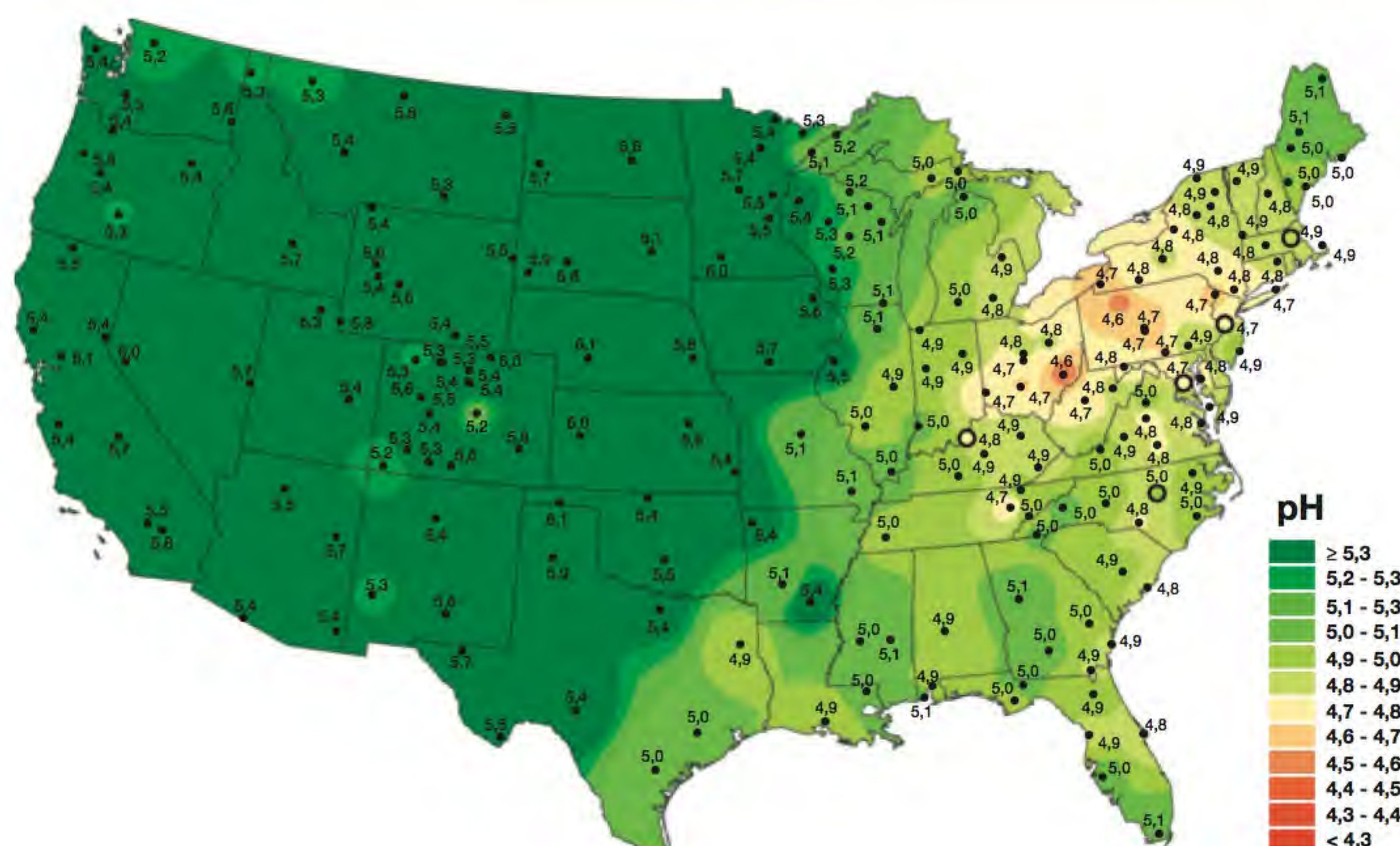



**Figura 20.21** Valor médio do pH da precipitação nos Estados Unidos em 2009. A maior parte do $SO_2$ resulta dos Estados do Meio-Oeste. Os ventos predominantes transportam as gotas ácidas formadas sobre o Nordeste. Os óxidos de nitrogênio também contribuem para a formação da chuva ácida.

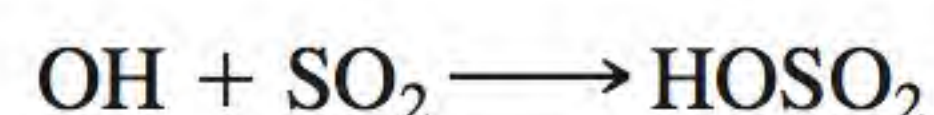
($SO_2$) e, em menor extensão, os óxidos de nitrogênio das emissões de automóveis sejam responsáveis pela elevada acidez da água da chuva. Os óxidos ácidos, como o $SO_2$, reagem com a água para dar os correspondentes ácidos. Há várias fontes de $SO_2$ atmosférico. A própria natureza fornece muito $SO_2$ na forma de erupções vulcânicas. Também existem muitos metais combinados com enxofre na natureza. A extração dos metais muitas vezes é feita pela *ustulação* dos minérios – isto é, aquecendo o sulfeto do metal no ar para formar o óxido do metal e $SO_2$. Por exemplo,

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$$

O óxido do metal pode ser reduzido mais facilmente do que o sulfureto (por um metal mais reativo ou em alguns casos por carbono), dando o metal livre.

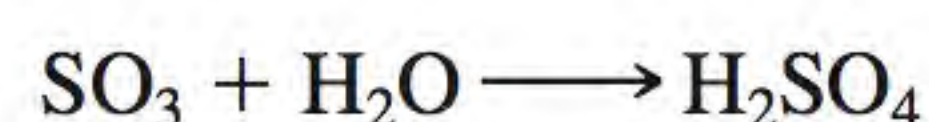
Embora a ustulação seja a principal fonte de $SO_2$, a queima de combustíveis fósseis na indústria, nas usinas de produção de energia e nas casas é responsável pela maior parte do $SO_2$ emitido para a atmosfera. O conteúdo em enxofre dos carvões vai de 0,5 a 5% em massa, dependendo da origem do carvão. O conteúdo em enxofre dos outros combustíveis fósseis também é variável. O petróleo do Oriente Médio, por exemplo, tem pouco enxofre, enquanto o da Venezuela tem elevado conteúdo desse elemento. Os compostos que contêm nitrogênio no petróleo e no carvão são convertidos em óxidos de nitrogênio, que também podem provocar chuva ácida, embora em menor extensão.

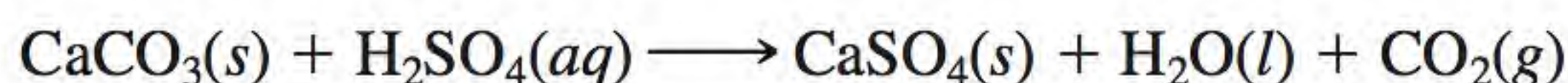
No total, são liberadas para a atmosfera cerca de 50 a 60 milhões de toneladas de $SO_2$ por ano! Na troposfera, o $SO_2$ é quase todo oxidado a $H_2SO_4$ em forma de aerossol, terminando em precipitação ou chuva ácida. O mecanismo da conversão de $SO_2$ em $H_2SO_4$ é complexo e ainda não está completamente compreendido. Acredita-se que a reação seja iniciada pelo radical hidroxil (OH):

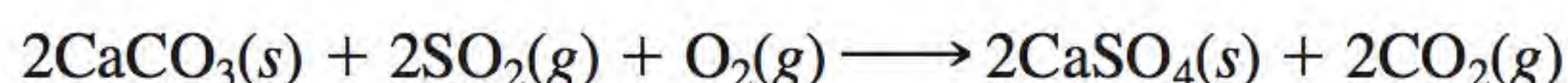
$$OH + SO_2 \longrightarrow HOSO_2$$

O radical $HOSO_2$ é oxidado a $SO_3$

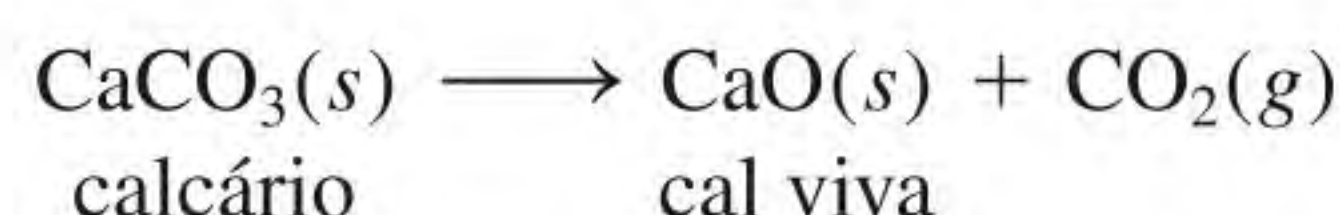
$$HOSO_2 + O_2 \longrightarrow HO_2 + SO_3$$

O trióxido de enxofre formado reagiria rapidamente com água para formar ácido sulfúrico

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

O $SO_2$ também pode ser oxidado a $SO_3$ e depois convertido a $H_2SO_4$ sobre partículas por catálise heterogênea. Finalmente, a chuva ácida pode corroer o calcário e o mármore ($CaCO_3$). Uma reação típica é

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

O dióxido de enxofre também pode atacar o carbonato de cálcio diretamente:

$$2CaCO_3(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s) + 2CO_2(g)$$

Há duas maneiras de minimizar os efeitos da poluição do $SO_2$. A abordagem mais direta é remover o enxofre dos combustíveis fósseis antes da combustão, mas isto é tecnologicamente difícil de conseguir. Uma maneira mais barata, mas menos eficiente, é remover o $SO_2$ à medida que ele se forma. Por exemplo, em um processo, injeta-se ao mesmo tempo calcário em pó e carvão na caldeira ou no forno da usina termoelétrica (Figura 20.22). A temperaturas elevadas, ocorre a seguinte decomposição:

$$\underset{\text{calcário}}{CaCO_3(s)} \longrightarrow \underset{\text{cal viva}}{CaO(s)} + CO_2(g)$$

A cal viva reage com $SO_2$ para formar sulfito de cálcio e sulfato de cálcio:

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$
$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

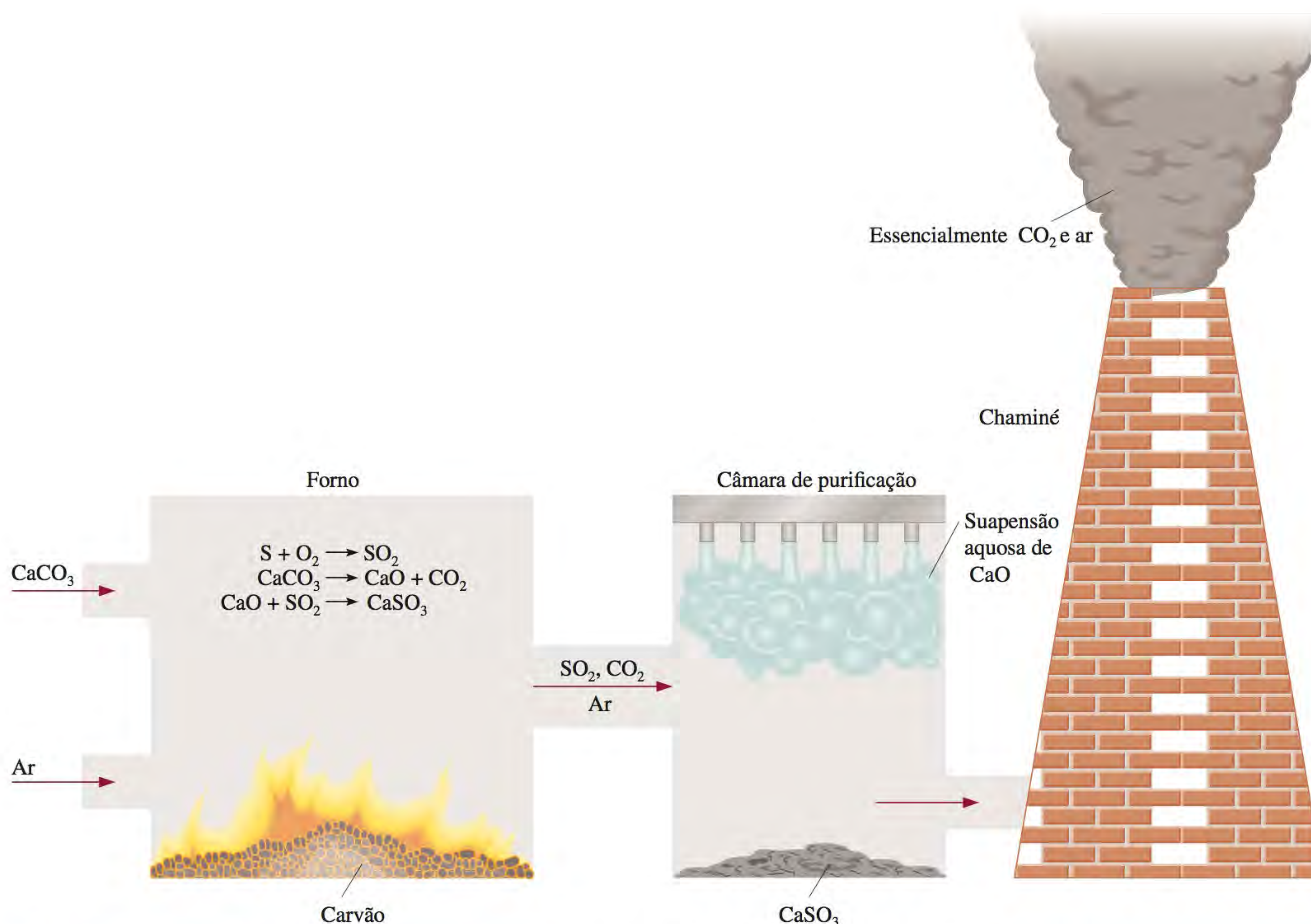
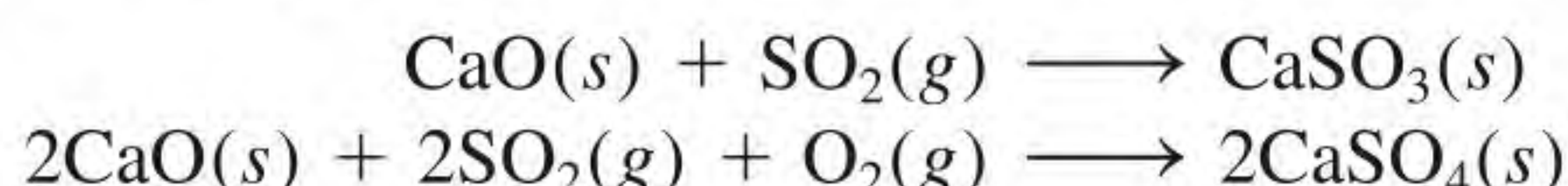



**Figura 20.22** Procedimento comum para remover $SO_2$ de combustíveis fósseis em combustão. O calcário em pó decompõe-se em CaO, que reage com $SO_2$ para formar $CaSO_3$. O $SO_2$ restante reage com uma suspensão aquosa de CaO para formar $CaSO_3$.

**Figura 20.23** Em casos extremos, espalha-se óxido de cálcio (CaO) sobre o solo acidificado, no processo chamado de calagem.

Para remover o $SO_2$ remanescente, injeta-se uma suspensão aquosa de cal viva em uma câmara de purificação, antes de os gases escaparem pela chaminé. A adição de cal viva também é utilizada para a redução da acidez de lagos e de solos; este processo denomina-se *calagem* (Figura 20.23).

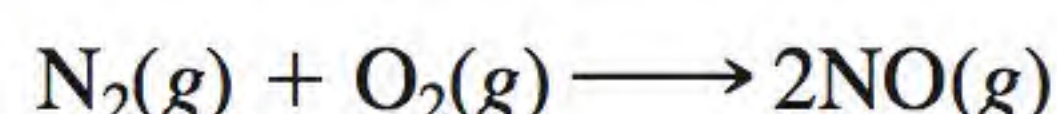
Instalar uma fábrica de ácido sulfúrico perto de uma refinaria de minério metálico também é um método eficaz de reduzir a emissão de $SO_2$ pois este, sendo produzido pela ustulação dos sulfetos metálicos, pode ser capturado para uso na síntese do ácido sulfúrico. Este é um método muito sensato de transformar um poluente de um processo em um material de partida para outro processo!

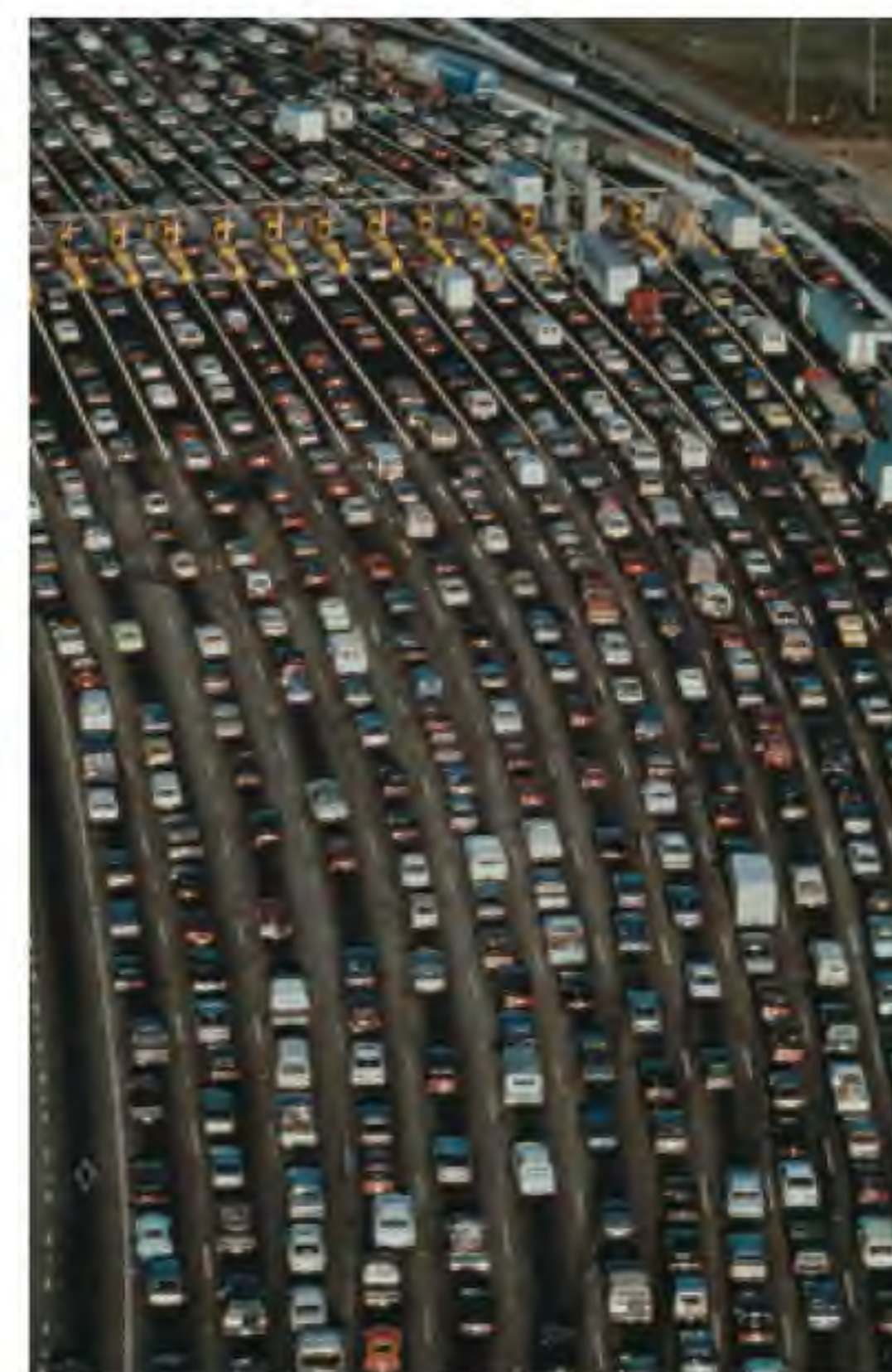
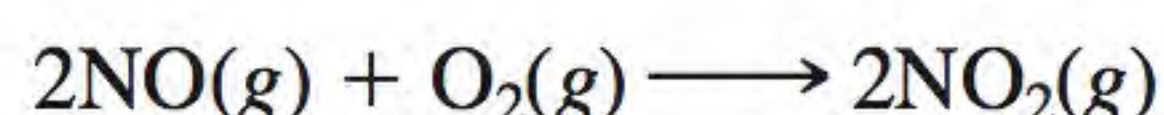
## 20.7 *Smog* fotoquímico

A palavra *smog** foi usada inicialmente para descrever a combinação de fumaça e nevoeiro que cobria Londres durante os anos 1950. A principal causa desta nuvem nociva era o dióxido de enxofre. Hoje, contudo, é mais habitual dizer ***smog fotoquímico***, o qual *se forma pelas reações dos escapes dos automóveis na presença da luz solar.*

Os escapes dos automóveis consistem principalmente em NO, CO e vários hidrocarbonetos não queimados. Estes gases são chamados *poluentes primários* porque desencadeiam uma série de reações fotoquímicas que produzem *poluentes secundários.* São os poluentes secundários – principalmente $NO_2$ e $O_3$ – os responsáveis pela acumulação do *smog.*

O óxido nítrico é o produto da reação entre o nitrogênio atmosférico e o oxigênio a altas temperaturas dentro do motor de um automóvel:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Uma vez liberado para a atmosfera, o óxido nítrico é oxidado para dióxido de nitrogênio:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

O uso intenso dos automóveis é a causa da formação fotoquímica do *smog*.

* N. de T.: "Smoke" (fumaça) e "fog" (nevoeiro) em inglês.

A luz solar causa a decomposição fotoquímica do $NO_2$ (em comprimentos de onda inferiores a 400 nm) em NO e O:

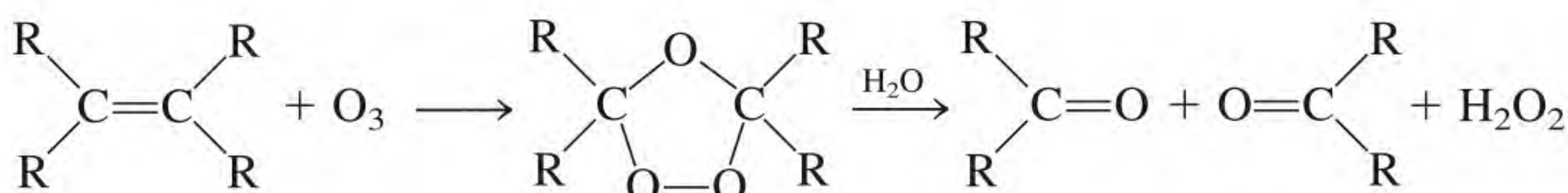
$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

O oxigênio atômico é uma espécie altamente reativa que pode iniciar várias reações importantes, uma das quais é a formação de ozônio:

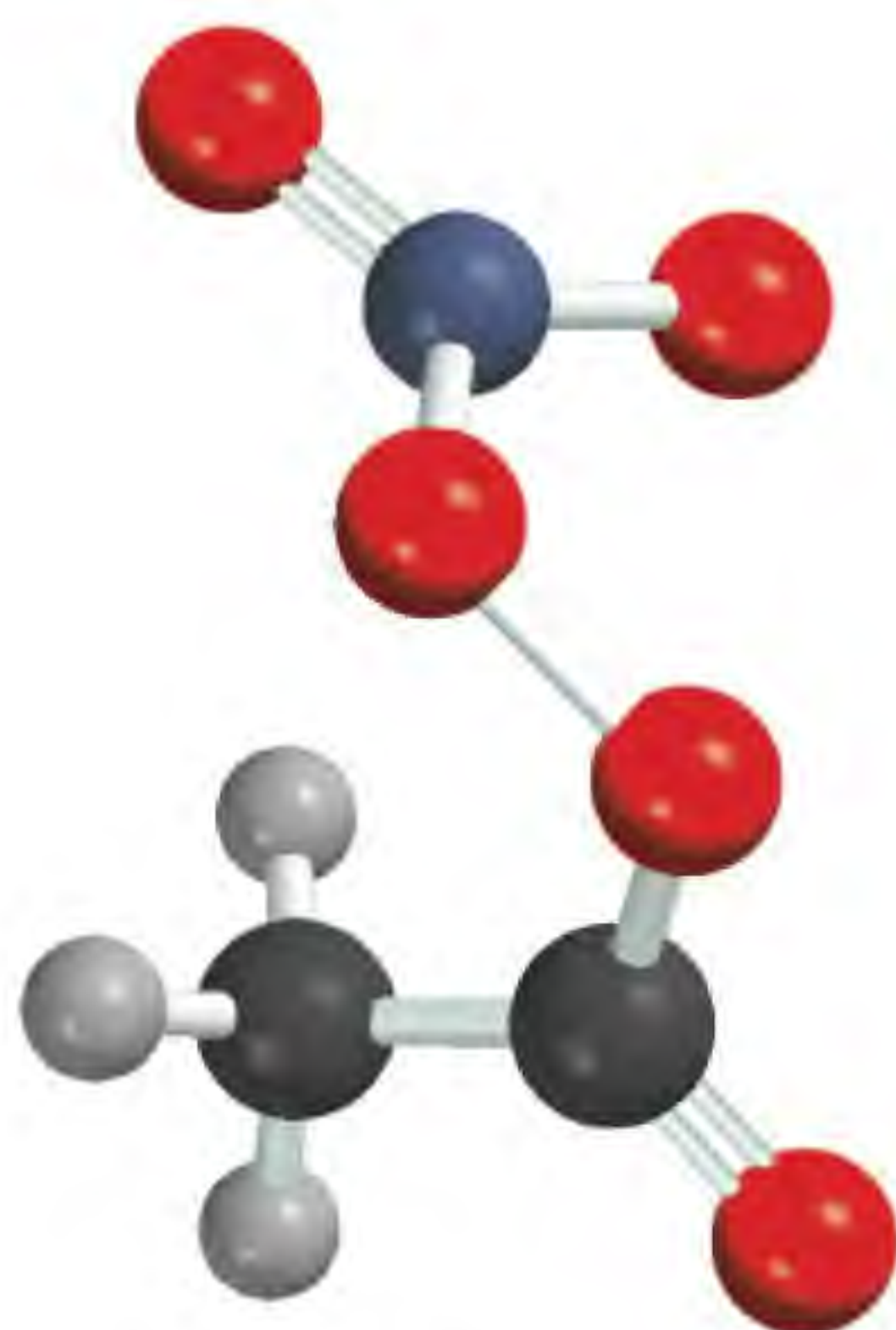
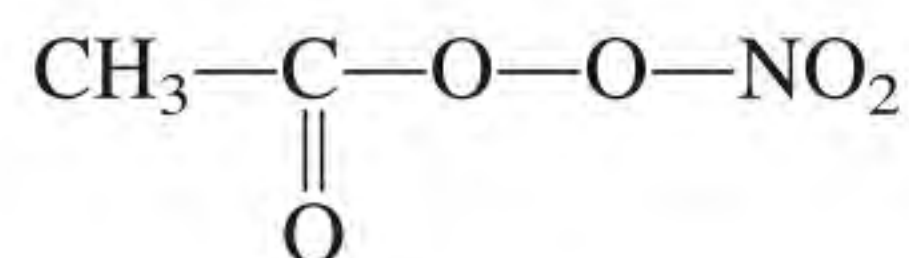
$$O(g) + O_2(g) + M \longrightarrow O_3(g) + M$$

O ozônio tem um papel duplo na atmosfera: é o Dr. Jekyll na estratosfera e o Mr. Hyde na troposfera.

onde M é alguma substância inerte, como $N_2$. O ozônio ataca a ligação C=C na borracha:

$$R_2C{=}CR_2 + O_3 \longrightarrow R_2C(O_3)CR_2 \xrightarrow{H_2O} R_2C{=}O + O{=}CR_2 + H_2O_2$$

onde R representa grupos de átomos C e H. Em áreas de *smog*, esta reação pode causar rachaduras nos pneus dos automóveis. Reações semelhantes também são prejudiciais para os tecidos dos pulmões e outras substâncias biológicas.

O ozônio pode se formar também por uma série de reações muito complexas envolvendo hidrocarbonetos não queimados, óxidos de nitrogênio e oxigênio. Um dos produtos destas reações é o nitrato de peroxiacetila, PAN:

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}NO_2$$

PAN

O PAN é um poderoso lacrimogêneo ou produtor de lágrimas e causa dificuldades respiratórias.

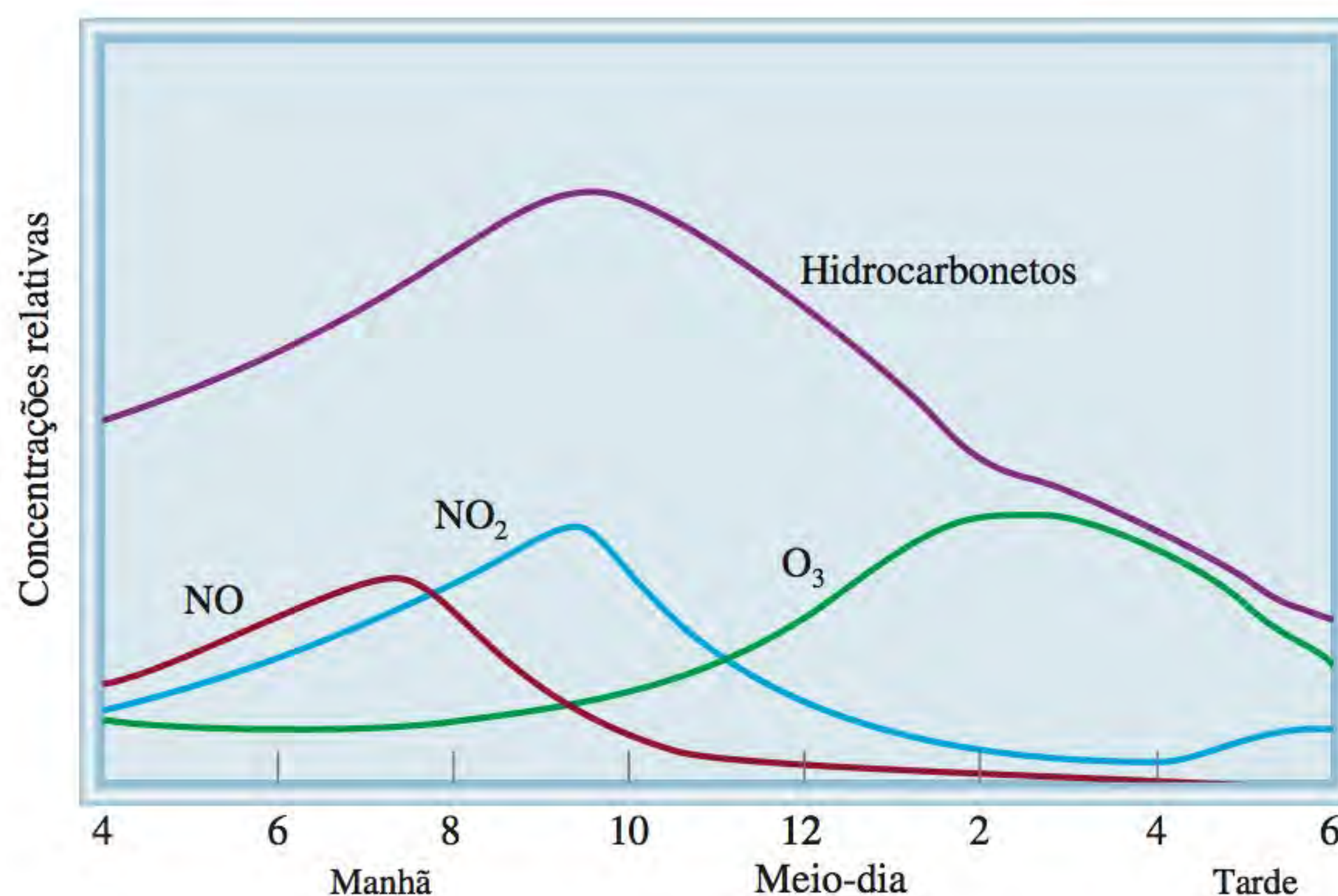
A Figura 20.24 apresenta variações típicas de poluentes primários e secundários com o tempo. Inicialmente, a concentração de $NO_2$ é bastante baixa. Assim que a radiação solar penetra na atmosfera, forma-se mais $NO_2$ a partir de NO e $O_2$. Note que a concentração de ozônio permanece razoavelmente constante em um nível baixo nas horas matinais. À medida que a concentração de hidrocarbonetos não queimados e aldeídos aumenta no ar, as concentrações de $NO_2$ e $O_3$ também aumentam rapidamente. As quantidades reais, obviamente, dependem do local, do tráfego e das condições climáticas, mas a sua presença é sempre acompanhada de nevoeiro (Figura 20.25). A oxidação de hidrocarbonetos produz vários intermediários orgânicos, como álcoois e ácidos carboxílicos,


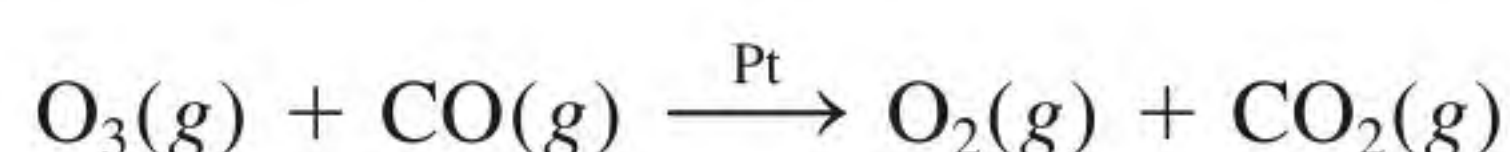

**Figura 20.24** Variações típicas da concentração de poluentes atmosféricos com o tempo em um dia de *smog*.

**Figura 20.25** Um dia de *smog* na cidade de Nova York.

que são todos menos voláteis do que os próprios hidrocarbonetos. Estas substâncias acabam por se condensar em pequenas gotas de líquido. A dispersão destas gotas no ar, chamada de *aerossol,* dispersa a luz solar e reduz a visibilidade. Esta interação também faz o ar parecer enevoado.

A névoa sobre as Montanhas Smoky é causada por aerossóis produzidos pela oxidação de hidrocarbonetos emitidos por pinheiros.

À medida que o mecanismo da formação do *smog* fotoquímico fica mais bem compreendido, esforços adicionais têm sido feitos para reduzir a acumulação de poluentes primários. A maioria dos automóveis está, hoje em dia, equipada com conversores catalíticos que oxidam o CO e os hidrocarbonetos não queimados a $CO_2$ e $H_2O$ e reduzem NO e $NO_2$ a $N_2$ e $O_2$ (ver Seção 13.6). Motores de automóveis e sistemas de transporte público mais eficientes ajudariam a diminuir a poluição do ar em áreas urbanas. Uma inovação tecnológica recente para combater o *smog* fotoquímico consiste em aplicar uma camada de um catalisador de platina sobre os radiadores dos automóveis e os compressores de ar-condicionado. Desta maneira, um carro em andamento pode purificar o ar que flui sob a capota convertendo o ozônio e o monóxido de carbono em oxigênio e dióxido de carbono:

$$O_3(g) + CO(g) \xrightarrow{Pt} O_2(g) + CO_2(g)$$

Em uma cidade como Los Angeles, onde os automóveis percorrem quase 450 milhões de quilômetros por dia, este método melhoraria significativamente a qualidade do ar e reduziria os avisos de "elevado nível de ozônio" frequentemente indicados aos seus habitantes. De fato, andar de automóvel na estrada ajudaria a limpar o ar!

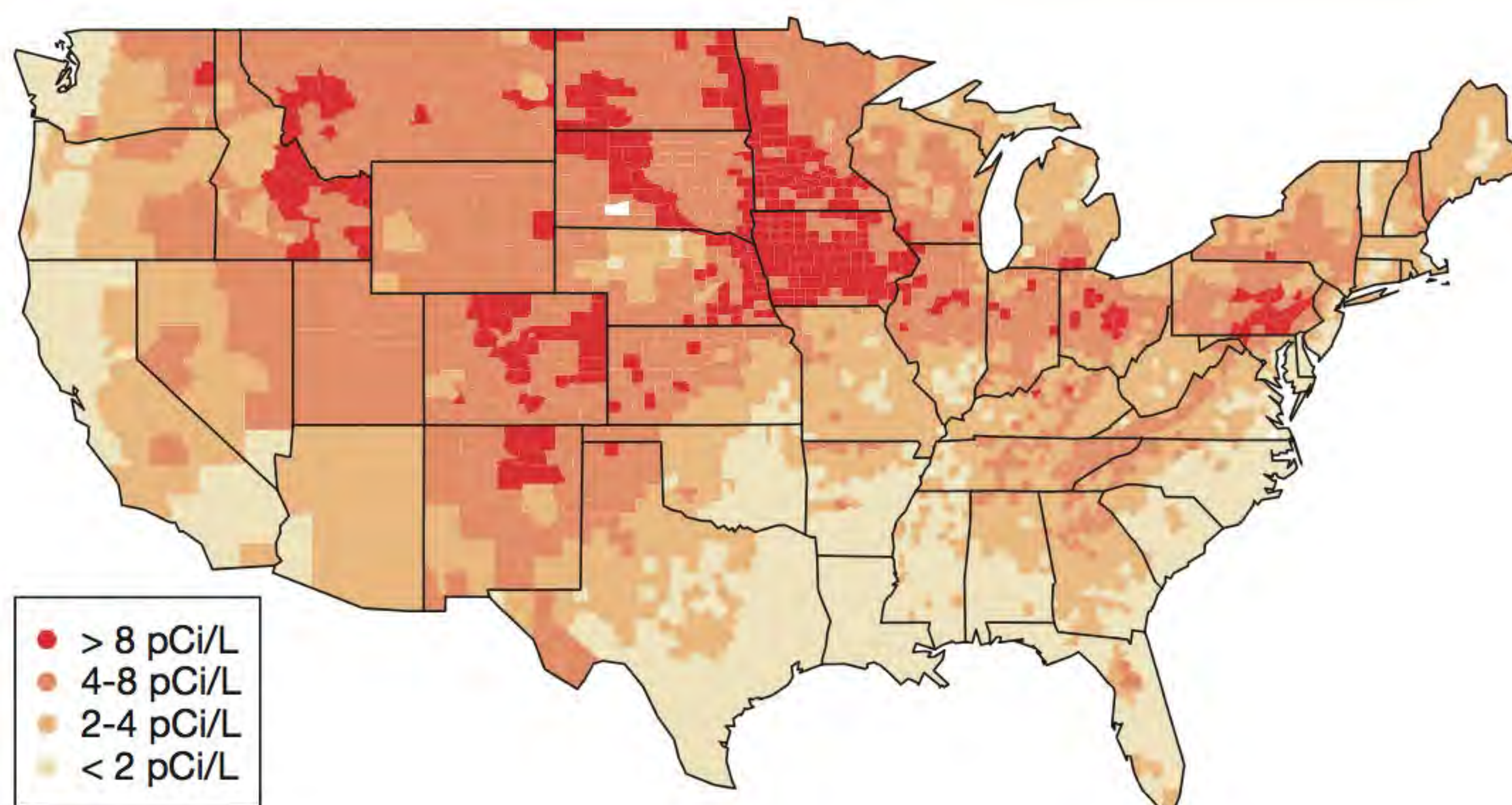
## 20.8 Poluição de interiores

Evitar a poluição do ar de interiores é tão difícil quando evitar a poluição do ar do exterior. A qualidade do ar nas casas e nos locais de trabalho é afetada por atividades humanas, materiais de construção e outros fatores no nosso ambiente. Os poluentes de interiores mais comuns são o radônio, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e o formaldeído.

### O risco do radônio

Na metade da década de 1980 ficou famoso o caso de um empregado que, ao apresentar-se ao trabalho na usina nuclear Limerick Nuclear Power Plant, na Pensilvânia, disparou o alarme de radiação. Surpreendentemente, a fonte da sua contaminação não foi a fábrica, mas o radônio da sua casa!

Figura 20.26 Mapa da emissão de radônio nos Estados Unidos medida em picocuries por litro de ar.

> 8 pCi/L
4-8 pCi/L
2-4 pCi/L
< 2 pCi/L

A série de decaimento do urânio é discutida no Capítulo 19.

Tem-se falado e escrito muito sobre os potenciais perigos do radônio como poluidor do ar. O que é o radônio? De onde ele vem? Como ele afeta a nossa saúde?

O radônio, membro do Grupo 18 (os gases nobres), é um produto intermediário do decaimento radioativo do urânio-238. Todos os isótopos do radônio são radioativos, mas o radônio -222 é o mais perigoso porque tem a meia-vida mais longa – 3,8 dias. O radônio, que é responsável por pouco mais de metade da radioatividade de fundo na Terra, é gerado principalmente pelos minerais de fosfato de urânio (Figura 20.26).

Desde os anos 1970 têm-se detectado elevados níveis de radônio em casas construídas em terras sobre depósitos de escórias de urânio. O gás radônio, incolor, inodoro e insípido, entra nos edifícios através de pequenas fendas no chão do subsolo (Figura 20.27). Como é ligeiramente solúvel em água, pode espalhar-se por meios diferentes. O radônio-222 é um emissor $\alpha$. Quando se decompõe, produz polônio-214 e polônio-218, radioativos, podendo atingir níveis elevados em um espaço fechado. Estas partículas sólidas radioativas podem aderir a poeiras e fumaças no ar, que são inalados para os pulmões e depositados no aparelho respiratório. Durante um longo período de tempo, as partículas emitidas pelo polônio e os produtos de decaimento, que também são radioativos, podem provocar câncer de pulmão.

Nos Estados Unidos, depois do cigarro, o radônio é a principal causa de câncer nos pulmões, sendo responsável por talvez 20 000 mortes por ano.

O que pode ser feito para combater a poluição pelo radônio em interiores? O primeiro passo é medir o nível de radônio no porão com um *kit* de testes digno de confiança. Existem *kits* de curto prazo e de longo prazo (Figura 20.28). Os testes de curto prazo usam carvão ativado (isto é, carvão tratado pelo calor) para recolher os produtos do decaimento do radônio ao longo de um período de vários dias. O recipiente é enviado para um laboratório onde um técnico mede a radioatividade (raios $\gamma$) resultantes dos produtos do decaimento do radônio chumbo-214 e bismuto-214. Sabendo a duração da exposição, o técnico do laboratório calcula a concentração do radônio. Os *kits* para testes a longo prazo usam uma peça de um filme de um polímero especial sobre o qual uma partícula $\alpha$ deixará um "rastro". Depois de vários meses de exposição, o filme é exposto a uma solução de hidróxido de sódio e conta-se o número de "rastros". Sabendo a duração da exposição, o técnico do laboratório calcula a concentração de radônio. Se o nível de radônio for inaceitavelmente alto, então a casa deve ser regularmente ventilada. Esta precaução é importante em casas recentemente construídas, que são bem isoladas. O reencaminhamento do gás antes de entrar na casa é um modo mais eficaz de impedir a poluição pelo radônio, por exemplo, ao instalar um cano de ventilação para levar o ar desde a parte abaixo do chão do porão até o exterior.

Subsolo
Radônio
Urânio ⟶ Rádio

Figura 20.27 O radônio geralmente entra nas habitações através das fundações ou das paredes dos porões.

**Figura 20.28** Detectores de radônio caseiros: de longo prazo por rastros de partículas $\alpha$ (à esquerda) e de curto prazo – recipiente de carvão ativado (à direita).

Hoje há uma controvérsia considerável em relação aos efeitos do radônio na saúde. Os primeiros estudos detalhados dos efeitos do radônio na saúde humana foram realizados nos anos 1950 quando foi reconhecido que os mineiros de urânio sofriam de uma incidência anormalmente alta de câncer de pulmão. Alguns cientistas põem em xeque a validade destes estudos, porque os mineiros também eram fumantes. É provável que exista um efeito sinergético entre o radônio e o tabagismo no desenvolvimento de câncer de pulmão. Os produtos da desintegração do radônio vão aderir não só aos depósitos de alcatrão do tabaco nos pulmões, mas também às partículas sólidas do fumo do cigarro, que pode ser inalado por fumantes e não fumantes. São necessários estudos mais sistemáticos para avaliar o impacto ambiental do radônio. Entretanto, a Agência de Protecção Ambiental (EPA) tem recomendado uma ação remediadora nos locais em que o nível de radioatividade devido ao radônio exceda 4 picocuries (pCi) por litro de ar. (Um curie corresponde a $3{,}70 \times 10^{10}$ desintegrações de núcleos radioativos por segundo; um picocurie é um trilionésimo de um curie ou $3{,}70 \times 10^{-2}$ desintegrações por segundo.)

## Exemplo 20.3

A meia-vida do Rn-222 é 3,8 dias. Se tivermos inicialmente 1,0 g de Rn-222, quanto haverá depois de 10 meias-vidas? Lembre-se de que o decaimento radioativo obedece a uma cinética de primeira ordem.

***Estratégia*** Todos os decaimentos radioativos obedecem a uma cinética de primeira ordem. Portanto, a meia-vida é independente da concentração inicial.

***Resolução*** Depois de uma meia-vida, a quantidade de Rn que fica é $0{,}5 \times 1{,}0$ g, ou 0,5 g. Depois de duas meias-vidas, só restam 0,25 g de Rn. Generalizando a fração de isótopo que fica depois de $n$ meias-vidas como $(1/2)^n$, onde $n = 10$, escrevemos

$$\text{quantidade de Rn-222 que fica} = 1{,}0\text{ g} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{10}$$
$$= 9{,}8 \times 10^{-4}\text{ g}$$

Uma solução alternativa é calcular a constante de velocidade de primeira ordem a partir da meia-vida. A seguir, usamos a Equação (13.3) para calcular a concentração de radônio depois de 10 meias-vidas. Tente fazê-lo.

Problema semelhante: 20.73.

***Exercício*** A concentração de Rn-222 no porão de uma casa é $1{,}8 \times 10^{-6}$ mol/L. Suponha que o ar se mantém estático e calcule a concentração de radônio depois de 2,4 dias.

## Dióxido de carbono e monóxido de carbono

Tanto o dióxido de carbono ($CO_2$) como o monóxido de carbono (CO) são produtos de combustão. Na presença de oxigênio em abundância, forma-se $CO_2$; se há pouco oxigênio, formam-se tanto CO como $CO_2$. As fontes interiores destes gases são gases de cozinha, fogões à lenha, aquecedores, fumaça de cigarro, respiração humana e fumaça dos exaustores dos carros (em garagens). O dióxido de carbono não é um gás tóxico, mas tem um efeito asfixiante (ver texto *Química em Ação* na página 533). Em edifícios hermeticamente fechados, a concentração de $CO_2$ pode atingir valores tão altos como 2000 ppm em volume (compare com 300 ppm no exterior). Os trabalhadores expostos a elevadas concentrações de $CO_2$ em arranha-céus e outros ambientes fechados ficam fatigados mais facilmente e têm mais dificuldade em concentrar-se. Uma ventilação adequada é a solução para a poluição do $CO_2$.

Tal como o $CO_2$, o CO é um gás incolor e inodoro, mas difere do $CO_2$ por ser altamente venenoso. A toxicidade do CO está na sua capacidade de se ligar fortemente à hemoglobina, o transportador de oxigênio no sangue. Tanto o $O_2$ como o CO se ligam ao íon Fe(II) na hemoglobina, mas a afinidade da hemoglobina para o CO é cerca de 200 vezes maior do que para o $O_2$ (ver Capítulo 25). As moléculas de hemoglobina com CO fortemente ligado (chamadas carboxihemoglobina) não podem transportar o oxigênio necessário para os processos metabólicos. Uma pequena quantidade de CO causa tonturas e dor de cabeça; mas a morte pode ser a consequência se cerca de metade das moléculas de hemoglobina estiverem complexadas com CO. A melhor resposta nos primeiros socorros de envenenamento por CO é remover a vítima imediatamente para uma área com muito oxigênio ou fazer respiração boca a boca.

**A concentração de carboxihemoglobina no sangue de fumantes habituais é duas a cinco vezes superior à de não fumantes.**

## Formaldeído

O formaldeído ($CH_2O$) é um líquido de cheiro bastante desagradável usado para preservar espécimes no laboratório. Industrialmente, as resinas de formaldeído são usadas como agentes de ligação em materiais de construção de edifícios e mobília, como aglomerado de madeira. Além disso, usam-se espumas de isolamento de ureia-formaldeído para encher cavidades de paredes. As resinas e espumas decompõem-se lentamente liberando formaldeído livre, em especial em condições ácidas e úmidas. Baixas concentrações de formaldeído no ar causam tonturas, náuseas, dores de cabeça e outras doenças respiratórias. Testes laboratoriais mostram que respirar elevadas concentrações de formaldeído pode induzir câncer em animais, e também é classificado agora como carcinógeno humano. O padrão de segurança de formaldeído no ar de interiores foi estabelecido como 0,1 ppm em volume.

$CH_2O$

Como o formaldeído é um agente redutor, foram construídos aparelhos que o removem por meio de uma reação redox. O ar de interiores circula através de um purificador de ar contendo um oxidante, como $Al_2O_3/KMnO_4$, que converte o formaldeído em ácido fórmico (HCOOH), menos prejudicial e menos volátil. Uma ventilação apropriada é a melhor maneira de remover o formaldeído. Contudo, deve-se ter o cuidado de não remover o ar de um quarto demasiado depressa sem repô-lo, porque a redução da pressão causaria o aumento da decomposição das resinas de formaldeído, resultando na liberação de *mais* formaldeído.

## Resumo de fatos e conceitos

1. A atmosfera da Terra é constituída principalmente por nitrogênio e oxigênio e outros gases nobres. Os processos químicos que acontecem na atmosfera são influenciados pela radiação solar, pelas erupções vulcânicas e por atividades humanas.
2. Nas regiões externas da atmosfera, o bombardeamento de moléculas e átomos pelas partículas solares dá origem às auroras. O brilho nos ônibus espaciais é causado pela excitação de moléculas adsorvidas na superfície do ônibus espacial.
3. O ozônio na estratosfera absorve radiação UV prejudicial no intervalo de 200 a 300 nm e protege a vida nas regiões inferiores da atmosfera. Há muitos anos que os clorofluorocarbonetos vêm destruindo a camada de ozônio.
4. As erupções vulcânicas podem provocar poluição atmosférica, destruir o ozônio na estratosfera e afetar o clima.
5. A capacidade que o dióxido de carbono tem de absorver radiação infravermelha permite-lhe reter o calor que sai da Terra, aquecendo a sua superfície. Outros gases, como os CFC e o metano, também contribuem para o aquecimento global.
6. O dióxido de enxofre e, em menor extensão, os óxidos de nitrogênio, gerados principalmente pela queima de combustíveis fósseis e ustulação de sulfuretos metálicos, causam a chuva ácida.
7. O *smog* fotoquímico é formado pela reação fotoquímica dos escapes dos automóveis na presença da luz solar. É uma reação complexa que envolve óxidos de nitrogênio, ozônio e hidrocarbonetos.
8. A poluição do ar de interiores é causada pelo radônio, um gás radioativo formado durante a desintegração do urânio; o monóxido de carbono e o dióxido de carbono, produtos de combustão; e o formaldeído, uma substância orgânica volátil liberada pelas resinas usadas na construção de materiais.

## Palavras-chave

Efeito estufa, p. 914
Estratosfera, p. 904
Fixação de nitrogênio, p. 903
Ionosfera, p. 904
Mesosfera, p. 904
*Smog* fotoquímico, p. 921
Termosfera, p. 904
Troposfera, p. 904

## Questões e problemas

### A atmosfera da Terra

#### *Questões de revisão*

**20.1** Descreva as regiões da atmosfera da Terra.

**20.2** Descreva brevemente os principais processos dos ciclos do nitrogênio e do oxigênio.

**20.3** Explique por que os aviões supersônicos precisam voar a uma altitude elevada (na estratosfera) para um melhor funcionamento.

**20.4** A atmosfera de Júpiter consiste principalmente em hidrogênio (90%) e hélio (9%). Como esta mistura de gases contrasta com a composição da atmosfera da Terra? Por que a composição difere?

#### *Problemas*

**20.5** Usando a Tabela 20.1, calcule a fração molar do $CO_2$ e a sua concentração em partes por milhão em volume.

**20.6** Calcule a pressão parcial do $CO_2$ (em atm) no ar seco quando a pressão atmosférica for de 754 mmHg.

**20.7** Descreva os processos que resultam no aquecimento da estratosfera.

**20.8** Calcule a massa total (em quilogramas) dos gases nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono na atmosfera. (*Sugestão:* ver Problema 5.106 e Tabela 20.1. Use 29,0 g/mol como massa molar do ar.)

### Fenômenos nas camadas mais externas da atmosfera

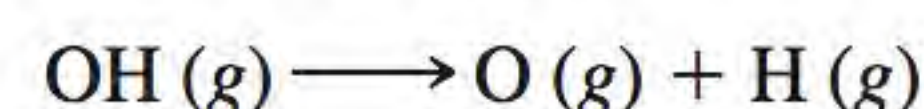
#### *Questões de revisão*

**20.9** Que processo dá origem à aurora boreal e à aurora austral?

**20.10** Por que os astronautas não podem liberar átomos de oxigênio para testar o mecanismo do brilho do ônibus espacial?

#### *Problemas*

**20.11** O radical OH (uma espécie com um elétron desemparelhado), altamente reativo, está provavelmente envolvido em alguns processos atmosféricos. A Tabela 9.4 apresenta a entalpia de ligação para a ligação oxigênio--hidrogênio OH com o valor de 460 kJ/mol. Qual é o mais longo comprimento de onda (em nm) da radiação que se pode obter da reação

$$OH\,(g) \longrightarrow O\,(g) + H\,(g)$$

**20.12** A cor verde observada na aurora boreal é produzida pela emissão de um fóton por um átomo de oxigênio eletronicamente excitado em 558 nm. Calcule a diferença de energia entre os dois níveis envolvidos no processo de emissão.

## Diminuição do ozônio na estratosfera

### *Questões de revisão*

**20.13** Descreva brevemente a absorção de radiação solar na estratosfera pelas moléculas de $O_2$ e $O_3$.

**20.14** Explique os processos que têm um efeito de aquecimento na estratosfera.

**20.15** Liste as propriedades dos CFC e diga quatro utilizações principais destes compostos.

**20.16** Como os CFC e os óxidos de nitrogênio destroem o ozônio na estratosfera?

**20.17** O que provoca os buracos de ozônio polares?

**20.18** Como as erupções vulcânicas contribuem para a destruição do ozônio?

**20.19** Descreva modos de interromper a destruição do ozônio na estratosfera.

**20.20** Discuta a eficácia de alguns dos substitutos dos CFC.

### *Problemas*

**20.21** Dado que a quantidade de ozônio na estratosfera é equivalente a uma camada de espessura de 3,0 mm de ozônio na Terra a CPTP, calcule o número de moléculas de ozônio na estratosfera e a sua massa em quilogramas. (*Sugestão:* o raio da Terra tem 6371 km e a área de uma esfera é $4\pi r^2$, onde $r$ é o raio.)

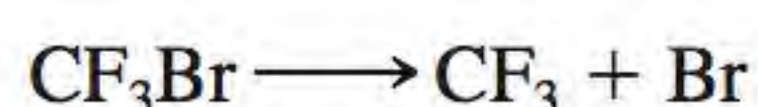
**20.22** Usando a resposta do Problema 20.21 e supondo que o nível de ozônio na estratosfera já diminuiu 6,0%, calcule quantos quilogramas de ozônio teriam de ser produzidos diariamente para repor o nível original de ozônio em 100 anos. Se o ozônio for produzido de acordo com o processo $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$, quantos quilojoules de energia seriam requeridos?

**20.23** Tanto o Freon-11 como o Freon-12 são preparados pela reação do tetracloreto de carbono ($CCl_4$) com fluoreto de hidrogênio. Escreva as equações destas reações.

**20.24** Por que os CFC não se decompõem pela radiação UV na troposfera?

**20.25** As entalpias médias de ligação C–Cl e C–F são 340 kJ/mol e 485 kJ/mol, respectivamente. Com base nestas informações, explique por que a ligação C–Cl em uma molécula de CFC é preferencialmente quebrada por radiação solar a 250 nm.

**20.26** Tal como os CFC, certos compostos que contêm bromo, como o $CF_3Br$, também podem participar da destruição do ozônio por um mecanismo semelhante iniciado por um átomo de Br:

$$CF_3Br \longrightarrow CF_3 + Br$$

Sabendo que a entalpia média de ligação do C–Br é 276 kJ/mol, calcule o comprimento de onda mais longo necessário para quebrar esta ligação. Este composto será decomposto apenas na troposfera ou na troposfera e na estratosfera?

**20.27** Desenhe estruturas de Lewis para o nitrato de cloro ($ClONO_2$) e o monóxido de cloro (ClO).

**20.28** Desenhe estruturas de Lewis para o HCFC-123 ($CF_3CHCl_2$) e $CF_3CFH_2$.

## Vulcões

### *Questões de revisão*

**20.29** Quais são os efeitos das erupções vulcânicas no clima?

**20.30** Classifique a reação entre $H_2S$ e $SO_2$ que leva à formação de enxofre no local de uma erupção vulcânica.

## Efeito estufa

### *Questões de revisão*

**20.31** O que é o efeito estufa? Qual é o critério para classificar um gás como um gás-estufa?

**20.32** Por que se dá mais ênfase ao papel do dióxido de carbono no efeito estufa do que ao da água?

**20.33** Descreva três atividades humanas que geram dióxido de carbono. Diga dois mecanismos importantes para o consumo de dióxido de carbono.

**20.34** O desmatamento contribui para o efeito estufa de duas maneiras. Quais?

**20.35** Como um aumento na população mundial pode intensificar o efeito estufa?

**20.36** O ozônio é um gás-estufa? Se sim, desenhe três modos de vibração de uma molécula de ozônio.

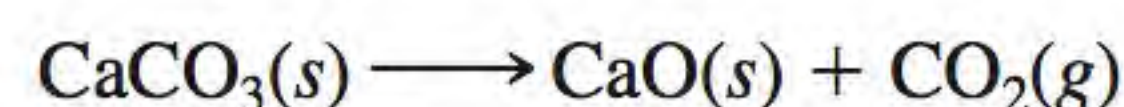
**20.37** Que efeitos os CFC e seus substitutos têm na temperatura da Terra?

**20.38** Por que os CFC são gases-estufa mais eficazes do que o metano e o dióxido de carbono?

### *Problemas*

**20.39** A produção anual de sulfeto de zinco (ZnS) é de $4,0 \times 10^4$ toneladas. Estime o número de toneladas de $SO_2$ produzido pela sua ustulação para extrair zinco metálico.

**20.40** O óxido de cálcio ou cal viva (CaO), usado na produção de aço e cimento e no controle da poluição, é preparado pela decomposição térmica do carbonato de cálcio:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule a liberação anual de $CO_2$ (em kg) para a atmosfera se a produção anual de CaO for $1,7 \times 10^{10}$ kg.

**20.41** A capacidade calorífica molar de uma molécula diatômica é 29,1 J/K · mol. Supondo que a atmosfera contenha só nitrogênio e que não haja perda de calor, calcule o consumo total de calor (em quilojoules) se a atmosfera aquecer 3°C durante os próximos 50 anos. Quantos quilogramas de gelo (nos Polos Norte e Sul) fundirão com esta quantidade de calor, a 0°C, sabendo que há $1,8 \times 10^{20}$ mols de moléculas diatômicas envolvidas? (O calor molar de fusão do gelo é 6,01 kJ/mol.)

**20.42** Conforme mencionado ao longo deste capítulo, os átomos de Cl poderiam ser eliminados se hidrocarbonetos, como etano e propano, fossem espalhados na estratosfera. Qual é o inconveniente deste procedimento se ele

for usado em grande escala durante um período de tempo extenso?

## Chuva ácida

### *Questões de revisão*

**20.43** Diga o nome do gás que é o principal responsável pelo fenômeno da chuva ácida.

**20.44** Diga três efeitos prejudiciais da chuva ácida.

**20.45** Descreva brevemente dois processos industriais que contribuem para a chuva ácida.

**20.46** Discuta métodos para amenizar a chuva ácida.

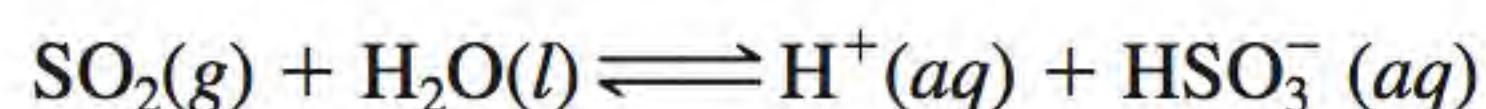
**20.47** A água e o dióxido de enxofre são moléculas polares e a sua geometria é semelhante. Por que o $SO_2$ não é considerado um gás-estufa importante?

**20.48** Descreva a remoção do $SO_2$ pelo CaO (para formar $CaSO_3$) em termos de uma reação ácido-base de Lewis.

### *Problemas*

**20.49** Uma usina de energia elétrica queima anualmente 3,1 $\times$ $10^7$ kg de carvão contendo 2,4% de enxofre em massa. Calcule o volume de $SO_2$ emitido a CPTP.

**20.50** A concentração de $SO_2$ na troposfera sobre uma certa região é 0,16 ppm em volume. O gás dissolve-se em água da chuva como segue:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

Sabendo que a constante de equilíbrio da reação anterior é 1,3 $\times$ $10^{-2}$, calcule o pH da água da chuva. Suponha que a reação não afete a pressão parcial do $SO_2$.

## *Smog* fotoquímico

### *Questões de revisão*

**20.51** O que é o *smog* fotoquímico? Liste os fatores que favorecem a formação do *smog* fotoquímico.

**20.52** Quais são os poluentes primários e secundários?

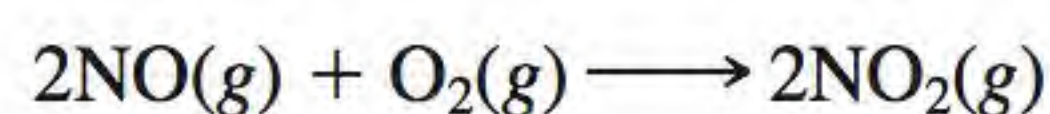
**20.53** Identifique o gás responsável pela cor castanha do *smog* fotoquímico.

**20.54** Os limites de segurança do ozônio e do monóxido de carbono são 120 ppb em volume e 9 ppm em volume, respectivamente. Por que o limite do ozônio é inferior?

**20.55** Sugira modos de minimizar a formação do *smog* fotoquímico.

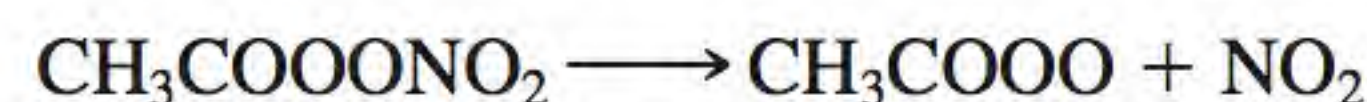
**20.56** Em que região da atmosfera o ozônio é benéfico? Em que região ele é prejudicial?

### *Problemas*

**20.57** Suponha que a formação de dióxido de nitrogênio:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

é uma reação elementar. (a) Escreva a lei de velocidade desta reação. (b) Uma amostra de ar, a uma dada temperatura, é contaminada com 2,0 ppm de NO em volume. Nestas condições, pode-se simplificar a lei de velocidade? Se sim, escreva a lei de velocidade simplificada. (c) Nas condições descritas em (b), calculou-se a meia-vida da reação como 6,4 $\times$ $10^3$ min. Qual seria a meia-vida se a concentração inicial do NO fosse 10 ppm?

**20.58** A decomposição em fase gasosa do nitrato de peroxiacetil (PAN) obedece a uma cinética de primeira ordem:

$$CH_3COOONO_2 \longrightarrow CH_3COOO + NO_2$$

com uma constante de velocidade de 4,9 $\times$ $10^{-4}$ $s^{-1}$. Calcule a velocidade de decomposição em *M*/s se a concentração do PAN for 0,55 ppm em volume. (Considere as CPTP.)

**20.59** Em um dia de *smog* em uma certa cidade, a concentração de ozônio era de 0,42 ppm em volume. Calcule a pressão parcial do ozônio (em atm) e o número de moléculas de ozônio por litro de ar se a temperatura e a pressão forem 20,0°C e 748 mmHg, respectivamente.

**20.60** Em qual dos seguintes cenários é mais provável a formação de *smog* fotoquímico? (a) No deserto Gobi, ao meio-dia em junho; (b) na cidade de Nova York às 13 horas em julho; (c) em Boston ao meio-dia em janeiro. Explique a sua escolha.

## Poluição de interiores

### *Questões de revisão*

**20.61** Diga quais são os principais poluidores de interiores e as suas origens.

**20.62** Qual é o melhor modo de lidar com a poluição de interiores?

**20.63** Por que é perigoso deixar o motor de um carro ligado em um local pouco ventilado, como uma garagem?

**20.64** Descreva as propriedades que tornam o radônio um poluidor de interiores. Se o $^{222}Rn$ tivesse uma meia-vida mais longa, o radônio seria mais perigoso?

### *Problemas*

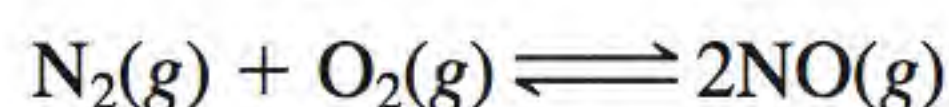
**20.65** A concentração de 8,00 $\times$ $10^2$ ppm em volume de CO é considerada letal para os humanos. Calcule a massa mínima de CO em gramas que tornaria a concentração letal em um quarto fechado de 17,6 m de comprimento, 8,80 m de largura e 2,64 m de altura. A temperatura e pressão são 20,0°C e 756 mmHg, respectivamente.

**20.66** Um volume de 5,0 L de ar poluído a 18,0°C e 747 mmHg é passado por água de cal [uma suspensão aquosa de $Ca(OH)_2$], de modo que todo o dióxido de carbono presente precipita como $CaCO_3$. Calcule a porcentagem em volume de $CO_2$ na amostra de ar se a massa de $CaCO_3$ precipitado for 0,026 g.

## Problemas adicionais

**20.67** Descreva brevemente os efeitos maléficos das seguintes substâncias: $O_3$, $SO_2$, $NO_2$, CO, $CH_3COOONO_2$(PAN), Rn.

**20.68** A constante de equilíbrio ($K_P$) para a reação

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

é $4,0 \times 10^{-31}$ a 25°C e $2,6 \times 10^{-6}$ a 1100°C, temperatura do motor de um carro em movimento. Trata-se de uma reação endotérmica ou exotérmica?

**20.69** Conforme mencionado neste capítulo, o monóxido de carbono tem uma afinidade muito mais elevada para a hemoglobina do que o oxigênio. (a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio ($K_c$) para o seguinte processo:

$$CO(g) + HbO_2(aq) \rightleftharpoons O_2(g) + HbCO(aq)$$

onde $HbO_2$ e HbCO são a hemoglobina oxigenada e a carboxihemoglobina, respectivamente. (b) A composição do ar inalado em uma inspiração por uma pessoa fumando um cigarro é $1,9 \times 10^{-6}$ mol/L em CO e $8,6 \times 10^{-3}$ mol/L em $O_2$. Calcule a razão entre [HbCO] e [$HbO_2$], sabendo que $K_c$ é 212 a 37°C.

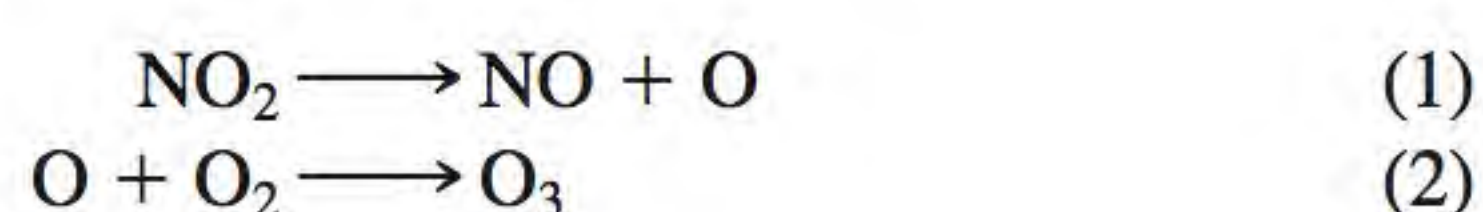
**20.70** Em vez de monitorar o dióxido de carbono, sugira outro gás que os cientistas pudessem estudar para substanciar o fato de a concentração de $CO_2$ estar aumentando constantemente na atmosfera.

**20.71** Em 1991 descobriu-se que o óxido nitroso ($N_2O$) é produzido na síntese do *náilon*. Este composto, liberado para a atmosfera, contribui *tanto* para a diminuição do ozônio na estratosfera *quanto* para o efeito estufa. (a) Escreva as equações que representam as reações entre $N_2O$ e os átomos de oxigênio na estratosfera com produção de óxido nítrico (NO), que é depois oxidado pelo ozônio para formar dióxido de nitrogênio. (b) O $N_2O$ é um gás-estufa mais eficaz do que o dióxido de carbono? Explique. (c) Um dos intermediários na produção do *náilon* é o ácido adípico [$HOOC(CH_2)_4COOH$]. São consumidos cerca de $2,2 \times 10^9$ kg de ácido adípico a cada ano. Prevê-se que, a cada mol de ácido adípico produzido, gera-se 1 mol de $N_2O$. Qual é o número máximo de mols de $O_3$ que podem ser destruídos como resultado deste processo por ano?

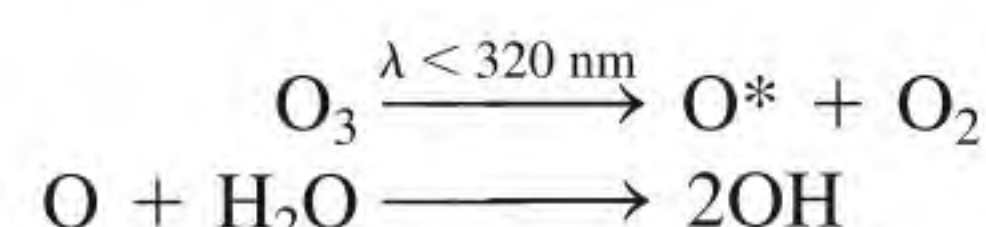
**20.72** Um copo de água inicialmente a pH 7,0 é exposto ao ar seco, ao nível do mar, a 20°C. Calcule o pH da água quando se atinge o equilíbrio entre o $CO_2$ atmosférico e o $CO_2$ dissolvido em água, sabendo que a constante da lei de Henry para o $CO_2$ a 20°C é 0,032 mol/L · atm. (*Sugestão:* suponha que não há perda de água por evaporação e use a Tabela 20.1 para calcular a pressão parcial do $CO_2$. A sua resposta deve corresponder aproximadamente ao pH da água da chuva.)

**20.73** Um porão de 14 × 10 × 3 m tinha um elevado conteúdo de radônio. No dia em que o porão foi isolado a fim de evitar trocas de ar, a pressão parcial do $^{222}Rn$ era $1,2 \times 10^{-6}$ mmHg. Calcule o número de isótopos de $^{222}Rn$ ($t_{\frac{1}{2}}$ = 3,8 d) no princípio e no fim de 31 dias. Considere as CPTP.

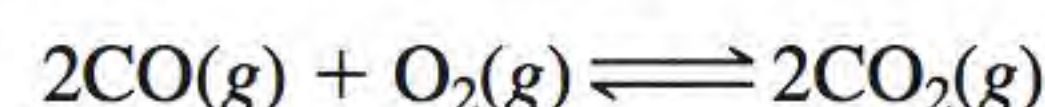
**20.74** O ozônio na troposfera forma-se de acordo com os seguintes passos:

$$NO_2 \longrightarrow NO + O \quad (1)$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \quad (2)$$

O primeiro passo é iniciado pela absorção de luz visível ($NO_2$ é um gás castanho). Calcule o comprimento de onda mais longo requerido para o passo (1), a 25°C. [*Sugestão:* é necessário calcular primeiro $\Delta H$ e depois $\Delta E$ em (1). A seguir, determine o comprimento de onda para a decomposição de $NO_2$ a partir de $\Delta E$.]

**20.75** Embora haja apenas traços do radical hidroxil (OH) na troposfera, ele desempenha um papel central na sua química porque é um agente oxidante forte e pode reagir com muitos poluentes, assim como com alguns substitutos de CFC (ver p. 912). (a) O radical hidroxil forma-se pelas seguintes reações:

$$O_3 \xrightarrow{\lambda < 320 \text{ nm}} O^* + O_2$$
$$O + H_2O \longrightarrow 2OH$$

onde O* indica um átomo eletronicamente excitado. (a) Explique por que a concentração de OH é tão pequena apesar de as concentrações de $O_3$ e $H_2O$ serem bastante grandes na troposfera. (b) Que propriedade torna o OH um agente oxidante poderoso? (c) A reação entre OH e $NO_2$ contribui para a chuva ácida. Escreva uma equação para este processo. (d) O radical hidroxil pode oxidar $SO_2$ a $H_2SO_4$. O primeiro passo é a formação de uma espécie neutra $HSO_3$, seguida pela sua reação com $O_2$ e $H_2O$ para formar $H_2SO_4$ e o radical hidroperoxil ($HO_2$). Escreva as equações destes processos.

**20.76** A constante de equilíbrio ($K_P$) para a reação

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

é $1,4 \times 10^{90}$ a 25°C. Dado este enorme valor, por que o CO não se converte totalmente em $CO_2$ na troposfera?

**20.77** Encontrou-se uma pessoa morta por envenenamento com monóxido de carbono em uma cabana bem isolada. Após as investigações, verificou-se que a pessoa tinha usado um balde enegrecido para aquecer água em um fogão a gás butano. Observou-se que o fogão funcionava bem e não tinha vazamentos. Explique, com uma equação apropriada, a causa da morte da pessoa.

**20.78** O nível de dióxido de carbono na atmosfera hoje é muitas vezes comparado com o dos tempos pré-industriais. Explique como os cientistas usam os anéis das árvores e o ar retido no gelo polar para chegar a essa comparação.

**20.79** Qual é a ironia do seguinte desenho?

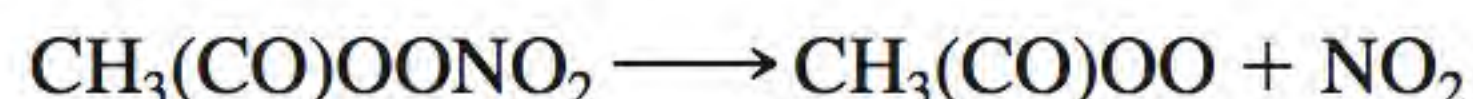
**20.80** Calcule a entalpia de formação padrão ($\Delta H_f^\circ$) do ClO a partir das seguintes entalpias de ligação: $Cl_2$: 242,7 kJ/mol; $O_2$: 498,7 kJ/mol; ClO: 206 kJ/mol.

**20.81** O brometo de metila ($CH_3Br$, p.e. 3.6°C) é usado como fumigante do solo para controlar insetos e ervas daninhas e também é um subproduto marinho. A fotodissociação da ligação C–Br produz átomos de Br que podem reagir com o ozônio de uma forma semelhante ao Cl, com a exceção de ser mais eficaz. Pode-se esperar que o $CH_3Br$ seja fotolizado na troposfera? A entalpia de ligação da ligação do C–Br é de cerca de 293 kJ/mol.

**20.82** A radiação solar efetiva recebida pela Terra é de 342 $W/m^2$. Desta radiação, 6,7 $W/m^2$ são absorvidos pelo $CO_2$ a 14 993 nm na atmosfera. Quantos fótons são absorvidos desse comprimento de onda por segundo em 1 $m^2$ por $CO_2$? (1 W = 1 J/s.)

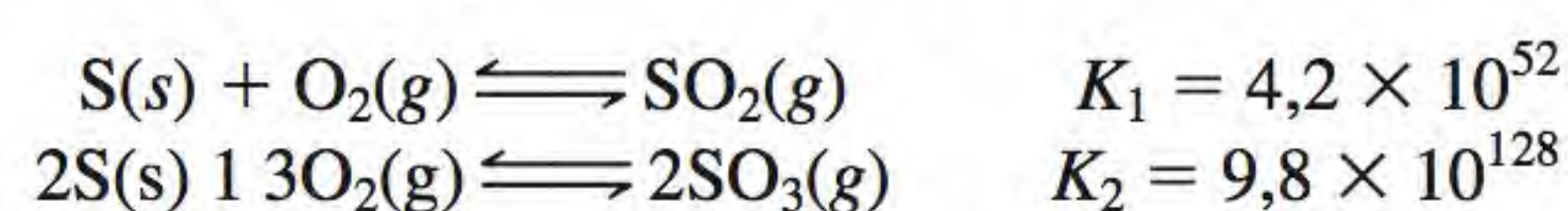
**20.83** Conforme afirmado neste capítulo, são liberados anualmente na atmosfera 50 milhões de toneladas de dióxido de enxofre. (a) Se 20% do $SO_2$ for eventualmente convertido a $H_2SO_4$, calcule o número de estátuas de mármore com o peso de 1000 libras que a chuva ácida resultante poderá danificar. Como estimativa, pressuponha que a chuva ácida apenas destrói a camada superficial de cada estátua, o que corresponde a 5% da massa total de cada uma. (b) Qual é outra consequência indesejável do dano provocado pela chuva ácida?

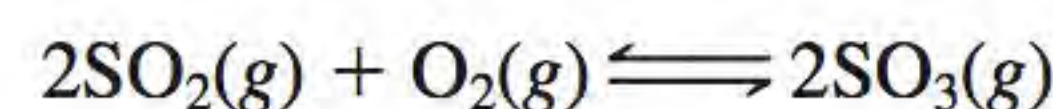
**20.84** O nitrato de peroxiacetila (PAN) sofre decomposição térmica como segue:

$$CH_3(CO)OONO_2 \longrightarrow CH_3(CO)OO + NO_2$$

A constante de velocidade é $3,0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 25°C. Na separação entre a troposfera e a estratosfera, onde a temperatura é de cerca de −40°C, a constante de velocidade é reduzida para $2,6 \times 10^{-7}\ s^{-1}$. (a) Calcule a energia de ativação para a decomposição do PAN. (b) Qual é a duração da meia-vida da reação (em minutos) a 25°C?

**20.85** Como as temperaturas passadas são determinadas a partir de núcleos de gelo obtidos no Ártico ou na Antártica? (*Sugestão:* Procure os isótopos estáveis de hidrogênio e de oxigênio. Como a energia requerida para a vaporização depende das massas das moléculas de $H_2O$ contendo isótopos diferentes? Como você determinaria a idade de um núcleo de gelo?)

**20.86** O balanço entre o $SO_2$ e o $SO_3$ é importante para a compreensão da formação da chuva ácida na troposfera. A partir das seguintes informações a 25°C

$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K_1 = 4,2 \times 10^{52}$$
$$2S(s)\ 1\ 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_2 = 9,8 \times 10^{128}$$

calcule a constante de equilíbrio para a reação

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

**20.87** Desenhe as estruturas de Lewis das espécies em cada um dos passos da conversão de $SO_2$ a $H_2SO_4$ abordada na página 919.

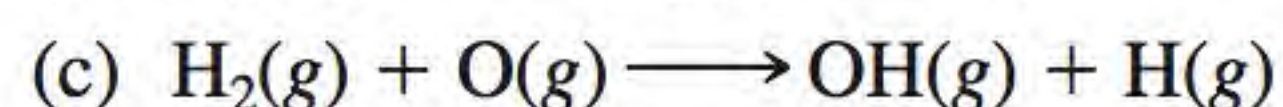
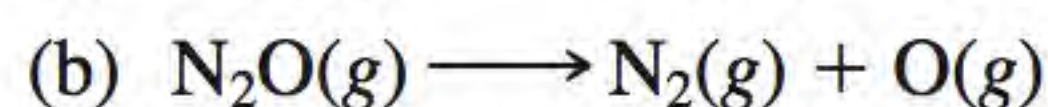
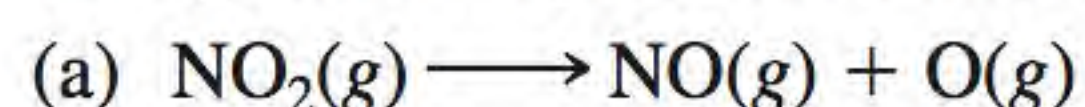
**20.88** Acreditava-se que o radical $HO_3$ constituía um reservatório temporário de radicais atmosféricos OH. Desenhe uma estrutura de Lewis da espécie.

**20.89** Qual é a diferença entre tempo e clima? Nos meses de inverno de 2010, ocorreu um número recorde de nevascas na Costa Leste, desde Washington, D.C., até o Extremo Sul dos Estados Unidos. Esta ocorrência pode ser considerada uma prova contra a existência do aquecimento global? Você sugere alguma forma de o aquecimento global ser o responsável pelo que aconteceu?

## Interpretação, modelagem e estimativa

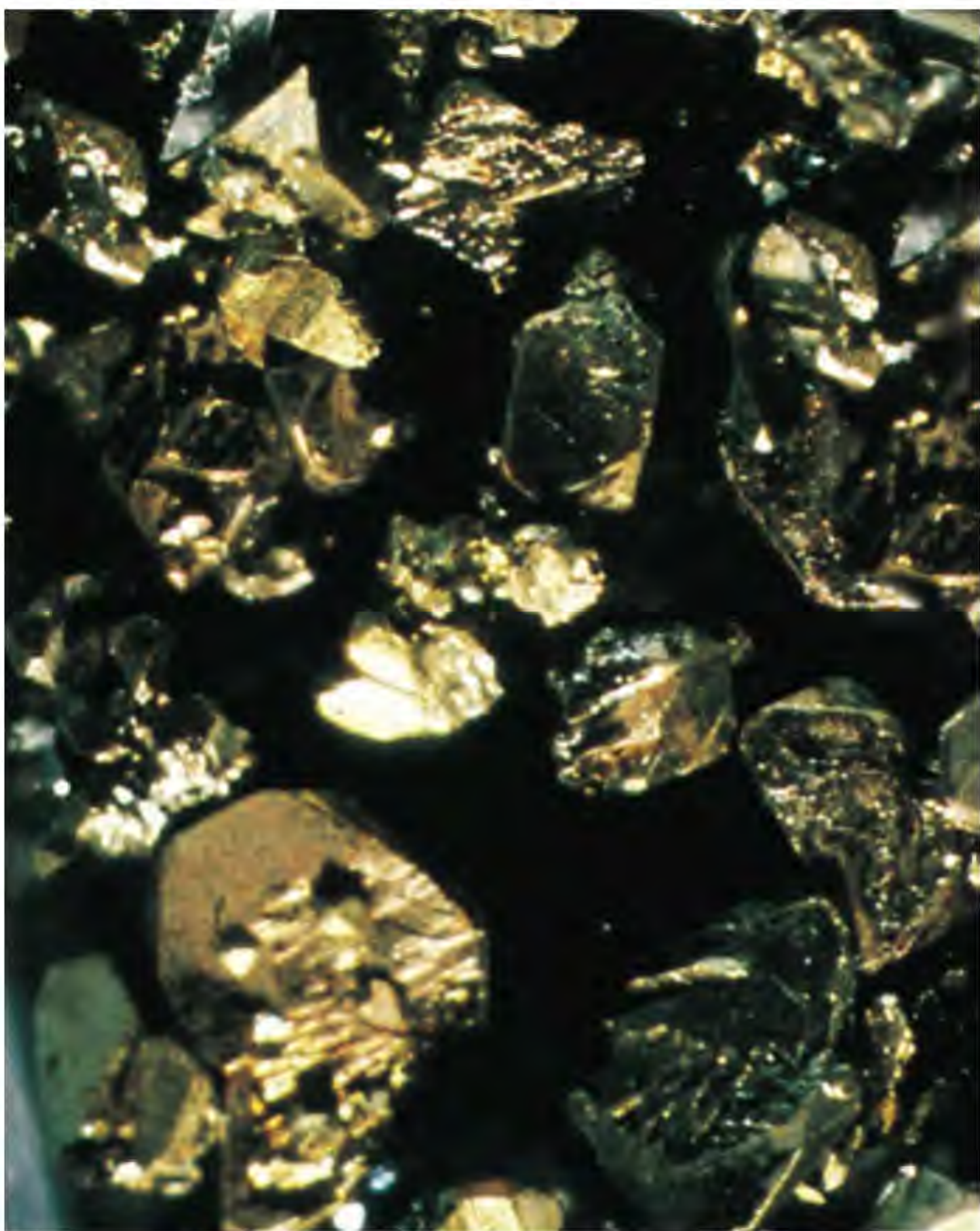
**20.90** Estime a produção anual de dióxido de carbono (em quilogramas) proveniente de um veículo de passeio nos Estados Unidos.

**20.91** As seguintes reações são comuns na estratosfera:

(a) $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + O(g)$
(b) $N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$
(c) $H_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + H(g)$
(d) $CH_4(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + CH_3(g)$

Primeiro, sem efetuar cálculos, preveja se cada uma das reações é endotérmica ou exotérmica. Depois estime $\Delta H^\circ$ para cada reação e justifique as suas previsões e estimativas.

## Respostas dos exercícios

**20.1** $1,12 \times 10^3$ nm. **20.2** $H_2O$. **20.3** $1,2 \times 10^{-6}$ mol/L.

# 21 Metalurgia e a química dos metais



Cristais de sal formados pelo ânion de sódio e um cátion complexo de sódio com um composto orgânico chamado éter coroa.

## Neste capítulo

- Primeiro abordamos a ocorrência de minérios contendo vários metais. (**21.1**)
- A seguir estudamos a sequência de passos desde a preparação dos minérios até a produção dos metais. Vamos focar principalmente sobre a metalurgia do ferro e a produção do aço. Examinamos também os vários métodos de purificação de metais. (**21.2**)
- Depois estudamos as propriedades dos sólidos e veremos como a teoria de bandas explica a diferença entre condutores (metais) e isolantes. Aprenderemos as propriedades especiais dos semicondutores. (**21.3**)
- Examinaremos brevemente as tendências periódicas nas propriedades metálicas. (**21.4**)
- Analisaremos, no campo dos metais alcalinos, o sódio e o potássio e focaremos suas preparações, propriedades, compostos e utilizações. (**21.5**)
- No campo dos metais alcalino-terrosos, analisaremos o magnésio e o cálcio e focaremos suas preparações, propriedades, compostos e utilizações. (**21.6**)
- Finalmente estudaremos a preparação, as propriedades, os compostos e as utilizações de um metal do Grupo 13 – o alumínio. (**21.7**)

Até agora vimos sobretudo princípios fundamentais: teorias da ligação química, forças intermoleculares, velocidades e mecanismos das reações químicas, equilíbrio, leis da termodinâmica e eletroquímica. A compreensão destes tópicos é necessária para estudarmos as propriedades dos elementos metálicos representativos e dos seus compostos.

O uso e o refino dos metais datam do início da história da humanidade. Foram encontradas evidências arqueológicas de que os habitantes do Sri Lanka, no primeiro milênio d.C., usavam o vento das monções nos fornos de fusão do ferro a fim de produzir aço com elevado teor de carbono. Ao longo dos anos, estes fornos foram a fonte do aço para as lendárias espadas de Damasco, conhecidas por seu fio e durabilidade.

Neste capítulo, estudaremos os métodos para extrair, refinar e purificar os metais e examinaremos as propriedades dos metais que fazem parte do conjunto dos elementos representativos. Focaremos a nossa atenção (1) na ocorrência e preparação dos metais, (2) nas propriedades físicas e químicas de alguns dos seus compostos e (3) nas suas utilizações na sociedade moderna e nas suas funções nos sistemas biológicos.

## 21.1 Ocorrência dos metais

A maioria dos metais provém dos minerais. *Um **mineral** é uma substância que ocorre naturalmente e cuja composição química varia entre limites definidos. Um depósito mineral suficientemente concentrado para permitir a extração economicamente viável do metal desejado* chama-se ***minério.*** A Tabela 21.1 lista os principais tipos de minerais e a Figura 21.1 mostra a classificação dos metais de acordo com os seus minerais.

Os metais mais abundantes, que existem como minerais na crosta terrestre, são o alumínio, o ferro, o cálcio, o magnésio, o sódio, o potássio, o titânio e o manganês (ver p. 49). A água do mar é uma fonte muito rica em alguns íons metálicos, como $Na^+$, $Mg^{2+}$e $Ca^{2+}$. Além disso, vastas áreas no fundo do oceano estão cobertas com *nódulos de manganês*, constituídos sobretudo por manganês, junto com ferro, níquel, cobre e cobalto (Figura 21.2) em um estado combinado.

**Tabela 21.1** Principais tipos de minerais

| Tipo | Minerais |
|---|---|
| Metais não combinados | Ag, Au, Bi, Cu, Pd, Pt |
| Carbonatos | $BaCO_3$ (witherita), $CaCO_3$ (calcita, calcário), $MgCO_3$ (magnesita), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomita), $PbCO_3$ (cerussita), $ZnCO_3$ (smithsonita) |
| Haletos | $CaF_2$ (fluorita), NaCl (halita), KCl (silvita), $Na_3AlF_6$ (criolita) |
| Óxidos | $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bauxita), $Al_2O_3$ (corindom), $Fe_2O_3$ (hematita), $Fe_3O_4$ (magnetita), $Cu_2O$ (cuprita), $MnO_2$ (pirolusita), $SnO_2$ (cassiterita), $TiO_2$ (rutilo), ZnO (zincita) |
| Fosfatos | $Ca_3(PO_4)_2$ (rocha fosfática), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroxiapatita) |
| Silicatos | $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (berilo), $ZrSiO_4$ (zircônia), $NaAlSi_3O_8$ (albita), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (talco) |
| Sulfetos | $Ag_2S$ (argentita), CdS (greenockita), $Cu_2S$ (calcosita), $FeS_2$ (pirita), HgS (cinábrio), PbS (galena), ZnS (esfarelita ou blenda) |
| Sulfatos | $BaSO_4$ (barita), $CaSO_4$ (anidrita), $PbSO_4$ (anglesita), $SrSO_4$ (celestita), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomita) |

Sulfetos
Cloretos
Óxidos
Não combinado
Outros compostos (veja legenda)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

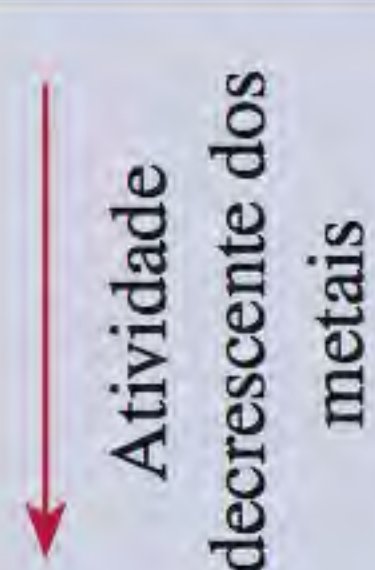
**Figura 21.1** Metais e respectivos minérios mais conhecidos. O mineral de lítio é o espodumênio ($LiAlSi_2O_6$); o mineral de berílio é o berilo (ver Tabela 21.1). Os minerais dos metais alcalino-terrosos restantes são os carbonatos e os sulfatos. Os minerais de Sc, Y e La são os fosfatos. Alguns metais têm mais de um tipo de mineral importante. Por exemplo, além do sulfeto, o ferro ocorre também na forma dos óxidos hematita ($Fe_2O_3$) e magnetita ($Fe_3O_4$); no caso do alumínio, além do óxido, temos o berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). O tecnécio (Tc) é um elemento sintético.

**Figura 21.2** Nódulos de manganês no assoalho oceânico.

## 21.2 Processos metalúrgicos

*A **metalurgia** é a ciência e a tecnologia da separação dos metais a partir dos seus minérios e da fabricação de ligas metálicas.* Uma ***liga** é uma solução sólida formada por dois ou mais metais, ou por um metal ou metais e um ou mais não metais.*

As três principais etapas do processo de recuperação de um metal a partir do seu minério são (1) preparação do minério, (2) produção do metal e (3) purificação do metal.

### Preparação do minério

No tratamento preliminar de um minério, o mineral desejado é separado dos materiais não desejados – normalmente argila e silicatos – designados no seu conjunto por *ganga*. Um método muito útil para realizar tal separação é a chamada *flotação*. Neste processo, o minério é finamente moído e misturado com água contendo gordura e detergente. A mistura líquida é então agitada ou borbulhada para formar uma espuma. A gordura molha preferencialmente as partículas do mineral, as quais são arrastadas para o topo na espuma, enquanto a ganga se deposita no fundo. Depois de separada, a espuma é deixada em repouso até colapsar, procedendo-se à sua secagem para recuperação das partículas de mineral.

Outro processo físico de separação recorre às propriedades magnéticas de alguns minerais. *Os metais **ferromagnéticos** são fortemente atraídos por magnetos.* Por exemplo, o mineral magnetita ($Fe_3O_4$) pode ser separado da ganga usando um forte ímã. O cobalto é outro metal ferromagnético.

O mercúrio forma amálgamas com vários metais. *Um **amálgama** é uma liga de mercúrio com outro metal ou metais.* O mercúrio pode, portanto, ser usado para extrair metal do minério. O mercúrio dissolve a prata e o ouro de um minério formando um amálgama líquido, que é facilmente separado do restante do minério. O ouro e a prata são recuperados ao destilar o mercúrio.

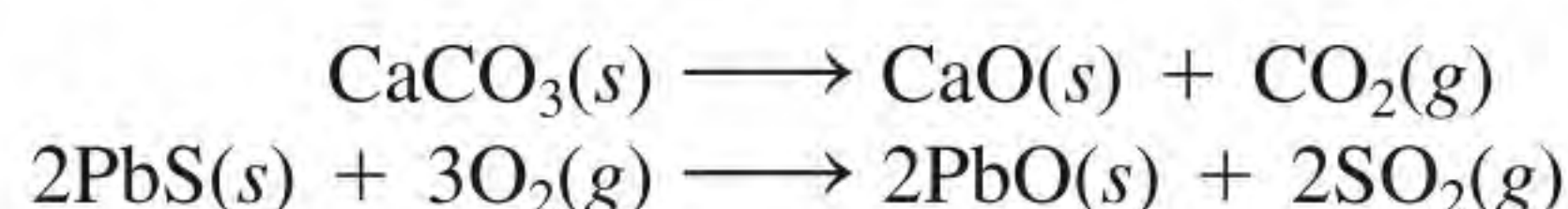
Os metais não reativos, como o ouro e a prata, podem ser extraídos dos minérios utilizando o íon cianeto (ver Seção 22.3).

**Tabela 21.2** Processos de redução para alguns metais

| | Metal | Processo de redução |
|---|---|---|
| Atividade decrescente dos metais ↓ | Lítio, sódio, magnésio, cálcio | Redução eletrolítica do cloreto fundido |
| | Alumínio | Redução eletrolítica do óxido anidro (na criolita fundida) |
| | Crômio, manganês, titânio, vanádio, ferro, zinco | Redução do óxido metálico com um metal mais eletropositivo ou redução com coque e monóxido de carbono |
| | Mercúrio, prata, platina, cobre, ouro | Estes metais ocorrem na forma livre (não combinada) ou podem ser obtidos pela ustulação de seus sulfetos |

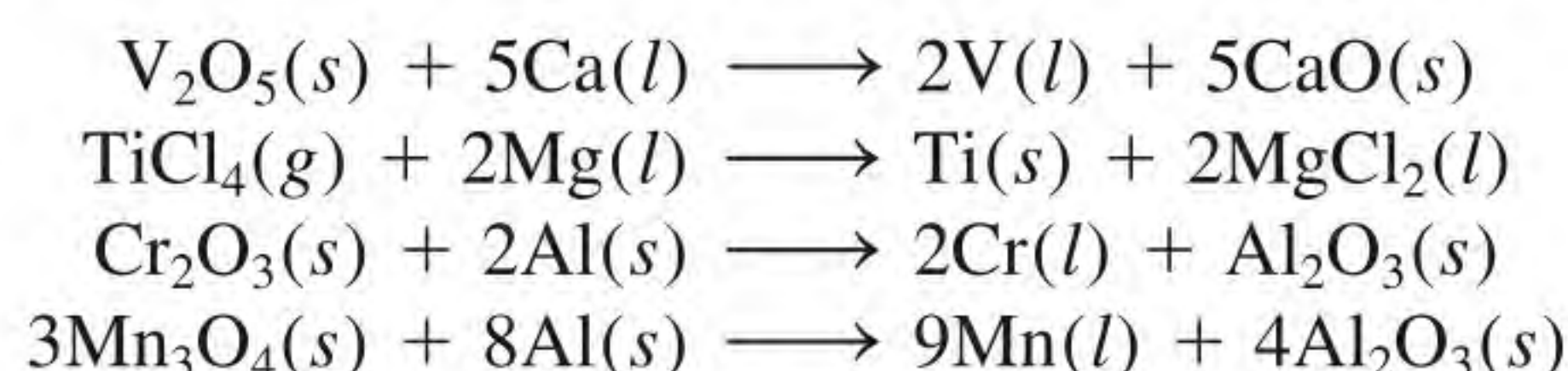
## Produção de metais

Uma vez que os metais nas suas formas combinadas têm sempre números de oxidação positivos, a produção de um metal livre é sempre um processo de redução. Muitas vezes são necessárias operações prévias para transformar o minério em um estado químico mais adequado para a redução. Por exemplo, é aconselhável *calcinar* o minério para expelir as impurezas voláteis e, simultaneamente, converter os carbonatos e os sulfetos nos óxidos correspondentes, que podem ser reduzidos de modo mais conveniente para obter os metais puros:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$$

Esta última equação evidencia o fato de a conversão de sulfetos em óxidos ser uma fonte importante de dióxido de enxofre, um conhecido poluente do ar (p. 919).

A facilidade com que se obtém um metal puro por redução, a partir da sua forma combinada, depende do potencial padrão de redução do metal (ver Tabela 18.1). A Tabela 21.2 indica os processos de redução para vários metais. Atualmente, os processos metalúrgicos mais importantes *são realizados a altas temperaturas* em um procedimento conhecido por ***pirometalurgia***. Nestes procedimentos, a redução é feita tanto por via química quanto por via eletrolítica.

### Redução química

Pode-se usar um metal mais eletropositivo como agente redutor a fim de separar um metal menos eletropositivo de seu composto a altas temperaturas:

Um metal mais eletropositivo tem um potencial padrão de redução mais negativo (ver Tabela 18.1).

$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$
$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$
$$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow 2Cr(l) + Al_2O_3(s)$$
$$3Mn_3O_4(s) + 8Al(s) \longrightarrow 9Mn(l) + 4Al_2O_3(s)$$

Em alguns casos, até o hidrogênio molecular pode ser empregado como agente redutor, como acontece na preparação do tungstênio (usado nos filamentos das lâmpadas) a partir do óxido de tungstênio(VI):

$$WO_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g)$$

### Redução eletrolítica

A redução eletrolítica é adequada para metais muito eletropositivos, como o sódio, o magnésio e o alumínio. O processo é comumente realizado sobre o óxido anidro fundido ou sobre o haleto do metal:

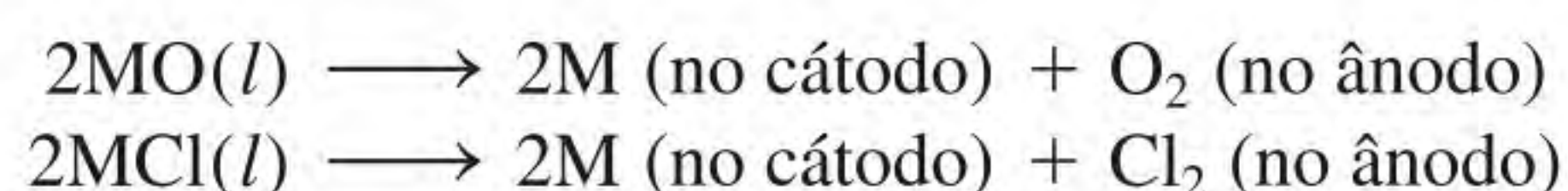
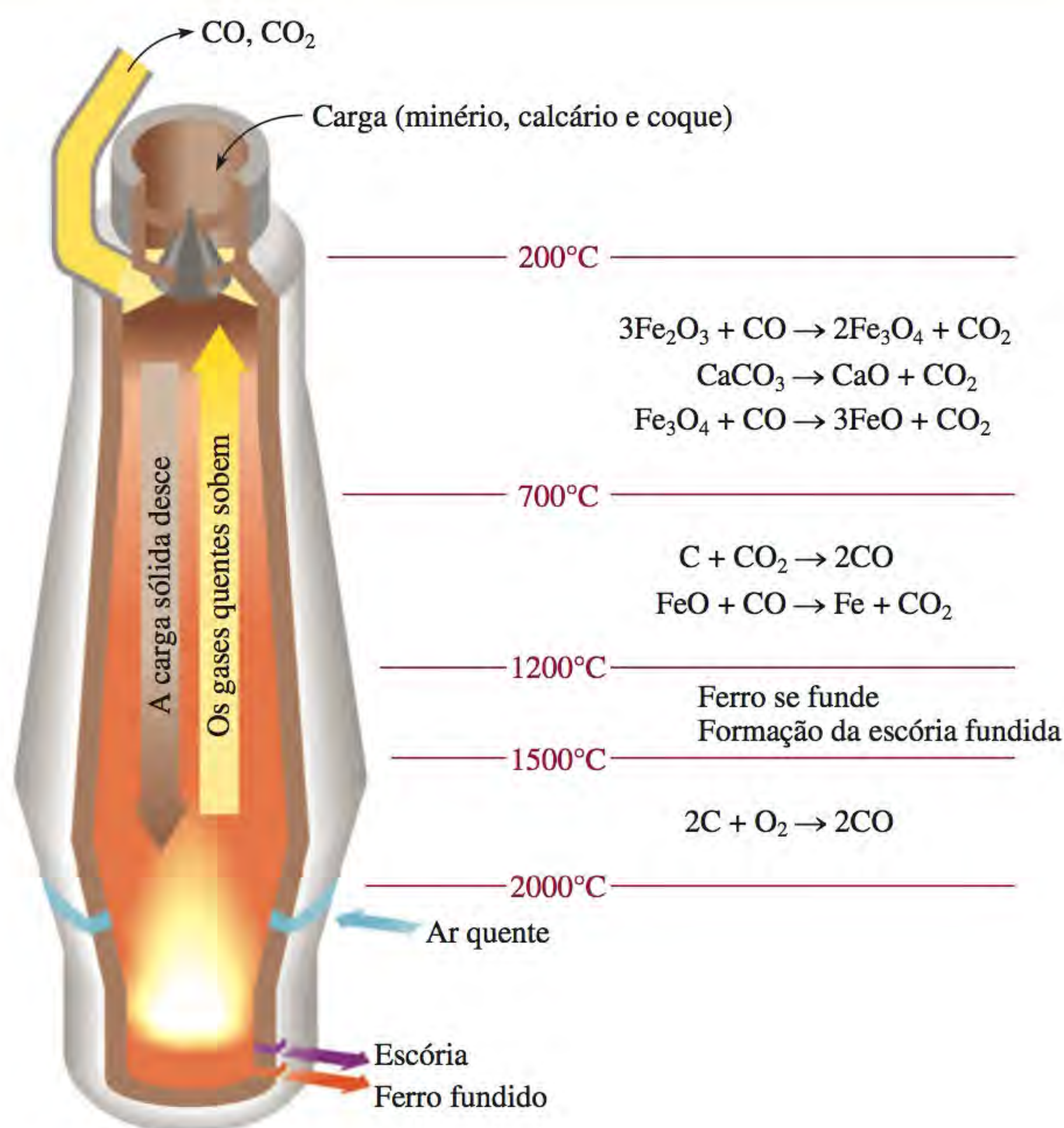
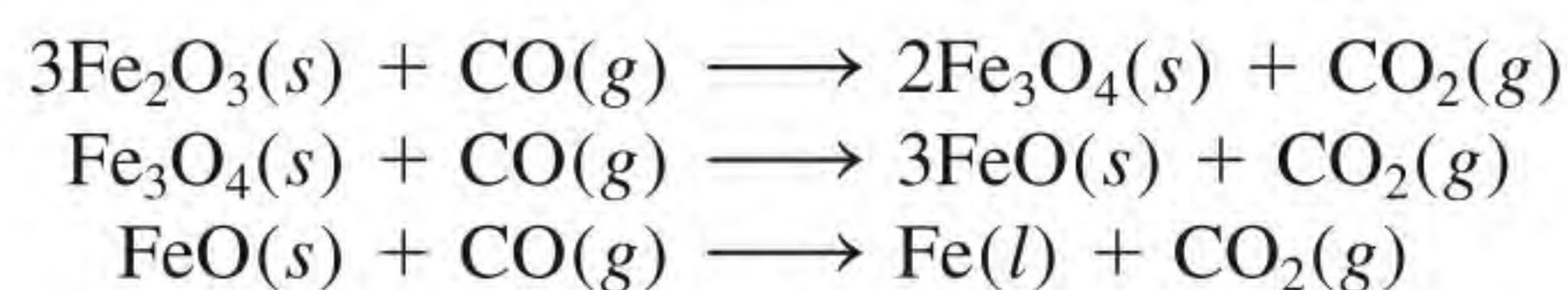
$$2MO(l) \longrightarrow 2M \text{ (no cátodo)} + O_2 \text{ (no ânodo)}$$
$$2MCl(l) \longrightarrow 2M \text{ (no cátodo)} + Cl_2 \text{ (no ânodo)}$$

Mais adiante neste capítulo descreveremos os procedimentos específicos.

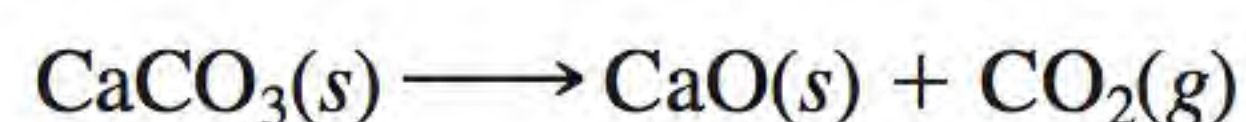
**Figura 21.3** Um alto-forno. O minério de ferro, o calcário e o coque são introduzidos pela parte superior do forno. O ferro é obtido a partir do minério por redução com carbono.

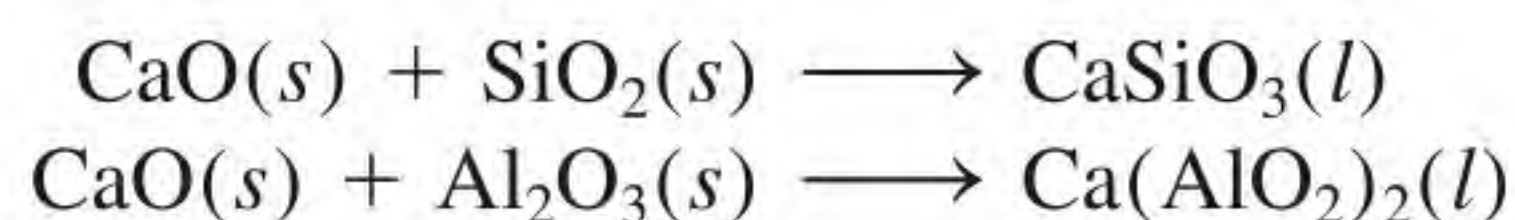
## Metalurgia do ferro

**A extração do ferro a partir de $FeS_2$ leva à formação de $SO_2$ e à ocorrência de chuva ácida (ver Seção 20.6).**

O ferro existe na crosta terrestre em diversos minerais, como a pirita ($FeS_2$), a siderita ($FeCO_3$), a hematita ($Fe_2O_3$) e a magnetita ($Fe_3O_4$, muitas vezes representada como $FeO \cdot Fe_2O_3$). Destes, a hematita e a magnetita são particularmente adequadas para a extração do ferro. O processo metalúrgico do ferro envolve a redução química dos minerais pelo carbono (na forma de coque) em um alto-forno (Figura 21.3). São introduzidos no forno, pela parte superior, o minério de ferro concentrado, o calcário ($CaCO_3$) e o coque. Uma forte corrente de ar quente é injetada no forno, de baixo para cima. O oxigênio gasoso reage com o carbono do coque para formar essencialmente monóxido de carbono e um pouco de dióxido de carbono. Estas reações são altamente exotérmicas e, à medida que o gás CO sobe, reage com os óxidos de ferro em diferentes zonas a diferentes temperaturas, conforme mostrado na Figura 21.3. As principais etapas da extração do ferro são

$$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$
$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$$
$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(l) + CO_2(g)$$

**Chamam-se *fundentes* os compostos, como o $CaCO_3$, que são usados para formar uma mistura fundida com as impurezas do minério para facilitar a sua remoção.**

O calcário decompõe-se no forno do seguinte modo:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

O óxido de cálcio então reage com as impurezas do minério, que são sobretudo areia ($SiO_2$) e óxido de alumínio ($Al_2O_3$):

$$CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$
$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow Ca(AlO_2)_2(l)$$

A mistura do silicato de cálcio e do aluminato de cálcio, que permanece fundida à temperatura do forno, é conhecida como *escória*.

Quando o minério termina a sua descida para o fundo do forno, grande parte já foi reduzida a ferro metálico. A temperatura da zona inferior do forno é maior do que a temperatura de fusão do ferro impuro, o que permite que o ferro fundido escorra para um recipiente. Por ser menos densa, a escória forma uma camada que emerge sobre o ferro fundido e que pode ser retirada como mostrado na Figura 21.3.

O ferro extraído desta maneira contém muitas impurezas e é designado *ferro gusa*; ele pode conter até 5% de carbono e um pouco de silício, fósforo, manganês e enxofre. Algumas das impurezas provêm dos minerais silicatos e fosfatos, enquanto o carbono e o enxofre vêm do coque. O ferro gusa é granulado e quebradiço e tem um ponto de fusão relativamente baixo (cerca de 1180°C), de modo que pode ser moldado em diferentes formas; por isso é também chamado *ferro fundido*.

## Produção do aço

A fabricação do aço é uma das mais importantes indústrias de metais. O consumo anual de aço nos Estados Unidos ultrapassa os 100 milhões de toneladas. O aço é uma liga de ferro que contém entre 0,03 e 1,4% de carbono, além de quantidades variadas de outros elementos. A grande variedade de propriedades mecânicas associadas ao aço depende sobretudo da composição química e dos tratamentos térmicos a que foi submetido.

Enquanto a produção do ferro é um processo de redução (em que se transformam óxidos de ferro em ferro metálico), a conversão do ferro em aço é essencialmente um processo de oxidação, no qual as impurezas indesejáveis são removidas do ferro por reação com o oxigênio gasoso. Um dos vários métodos usados na produção do aço é o *processo de oxigênio básico.* Atualmente, devido à facilidade operacional e ao tempo relativamente curto (cerca de 20 minutos) necessário para cada conversão em grande escala (centenas de toneladas), o processo de oxigênio básico é, de longe, o método mais utilizado na produção de aço. A Figura 21.4 mostra o processo de oxigênio básico. O ferro fundido proveniente do alto-forno é vazado para um reservatório cilíndrico vertical. Através de um tubo resfriado com água, injeta-se oxigênio pressurizado sobre o metal fundido. Nestas

$O_2$
$CO_2$, $SO_2$
CaO ou $SiO_2$
Aço fundido + escória
Posição vertical
Posição horizontal
Escória
Aço fundido

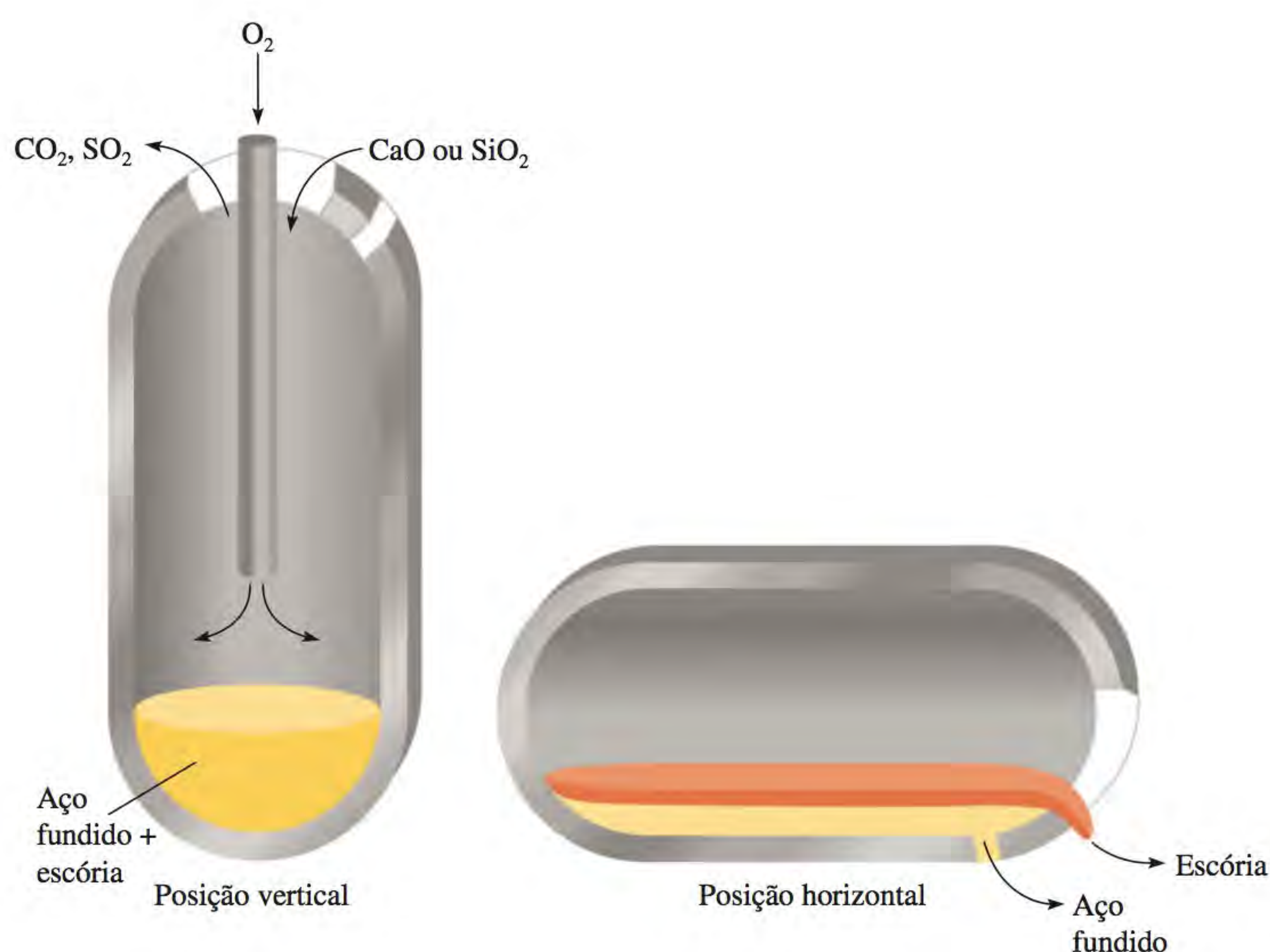
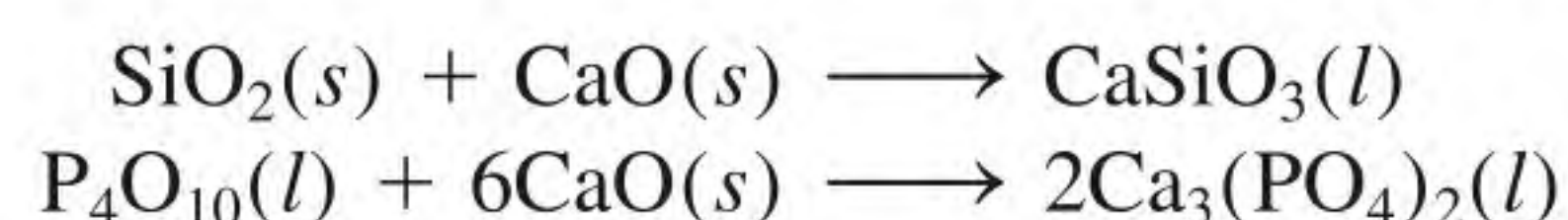
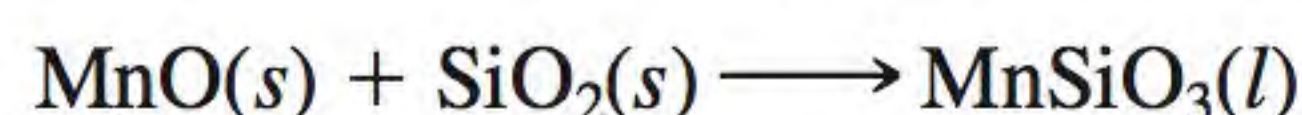



**Figura 21.4** Processo de oxigênio básico para a produção do aço. A capacidade de um reservatório típico é de 100 toneladas de ferro fundido.

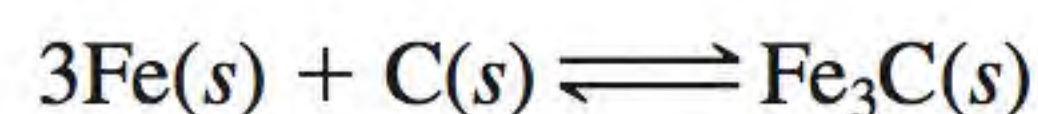
**Figura 21.5** Produção do aço.

condições, o manganês, o fósforo e o silício, bem como o carbono em excesso, reagem com o oxigênio para formar óxidos. Estes óxidos são então transformados em escória por reação com fundentes apropriados (por exemplo, CaO ou $SiO_2$). O tipo de fundente escolhido depende da composição do ferro. Se a maioria das impurezas for silício e fósforo, adiciona-se ao ferro um fundente básico, como CaO:

$$SiO_2(s) + CaO(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$
$$P_4O_{10}(l) + 6CaO(s) \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2(l)$$

Por outro lado, se o manganês for a impureza principal, então será necessário um fundente ácido, como o $SiO_2$, para formar a escória:

$$MnO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow MnSiO_3(l)$$

De tempos em tempos retiram-se amostras de aço fundido. Ao atingir a composição desejada de carbono e das outras impurezas, o reservatório é rodado para uma posição horizontal que permite retirar o aço fundido (Figura 21.5).

As propriedades do aço dependem não só da sua composição química, mas também do tratamento térmico a que foi submetido. A altas temperaturas, o ferro e o carbono no aço combinam-se para formar carbeto de ferro, $Fe_3C$, chamado *cementita:*

$$3Fe(s) + C(s) \rightleftharpoons Fe_3C(s)$$

A reação direta é endotérmica, portanto, a formação da cementita é favorecida a temperaturas elevadas. Quando o aço contendo cementita é resfriado lentamente, o equilíbrio indicado acima desloca-se para a esquerda e o carbono separa-se em pequenas partículas de grafite, as quais dão ao aço uma coloração cinzenta. (A decomposição da cementita também ocorre à temperatura ambiente, mas de forma muito lenta.) Se o aço for resfriado rapidamente, o equilíbrio não é atingido e o carbono permanece em grande parte na forma de cementita, $Fe_3C$. O aço que contém cementita tem cor clara e é mais duro e quebradiço do que o que contém grafite.

O processo que consiste em aquecer o aço a uma temperatura apropriada durante um curto intervalo de tempo e, em seguida, resfriá-lo rapidamente de forma a obter as propriedades mecânicas desejadas é designado "têmpera". Com

**Tabela 21.3** Tipos de aço

| | Composição (porcentagem de massa)* | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tipo** | **C** | **Mn** | **P** | **S** | **Si** | **Ni** | **Cr** | **Outros** | **Utilizações** |
| Normal | 1,35 | 1,65 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | — | — | Cu (0,2-0,6) | Produtos laminados, ferramentas |
| De alta resistência | 0,25 | 1,65 | 0,04 | 0,05 | 0,15-0,9 | 0,4-1,0 | 0,3-1,3 | Cu (0,01-0,08) | Construção, turbinas a vapor |
| Inoxidável | 0,03-1,2 | 1,0-10 | 0,04-0,06 | 0,03 | 1-3 | 1-22 | 4,0-27 | — | Utensílios de cozinha, lâminas de barbear |

* Um único número representa a quantidade máxima de substância presente.

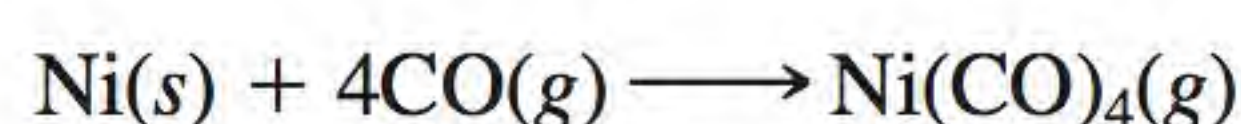
este procedimento é possível variar, dentro de limites relativamente amplos, a proporção de carbono presente como grafite ou como cementita. A Tabela 21.3 mostra a composição, as propriedades e as utilizações de vários tipos de aço.

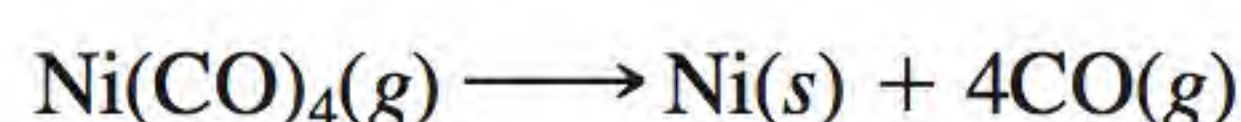
## Purificação de metais

Em geral, os metais preparados por redução necessitam de um tratamento adicional para eliminar as impurezas. O grau da purificação depende, obviamente, da utilização que se pretende dar ao metal. Os três métodos de purificação correntes são a destilação, a eletrólise e a refinação por zona.

### Destilação

Os metais que têm baixo ponto de ebulição, como o mercúrio, o magnésio e o zinco, podem ser separados de outros metais por destilação fracionada. Um método bem conhecido de destilação fracionada é o *processo Mond*[1] para a purificação do níquel. Monóxido de carbono gasoso é passado sobre o níquel metálico impuro a cerca de 70°C para formar tetracarbonilníquel, um composto volátil (p. eb. 43°C) e altamente tóxico, que é separado das impurezas menos voláteis por destilação:

$$Ni(s) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

O níquel puro é recuperado a partir de $Ni(CO)_4$ por aquecimento do gás a 200°C:

$$Ni(CO)_4(g) \longrightarrow Ni(s) + 4CO(g)$$

O monóxido de carbono liberado é reciclado para intervir novamente no processo.

### Eletrólise

A eletrólise é outra técnica importante de purificação. O cobre metálico obtido por ustulação do sulfeto de cobre contém um certo número de impurezas, como zinco, ferro, prata e ouro. Os metais mais eletropositivos são removidos por um processo eletrolítico, em uma solução de ácido sulfúrico contendo íons $Cu^{2+}$ em que o cobre impuro atua como ânodo, e o cobre puro, como cátodo (Figura 21.6). As reações são

$$\begin{aligned} \text{Ânodo (oxidação):} \quad & Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- \\ \text{Cátodo (redução):} \quad & Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \end{aligned}$$

**Figura 21.6** Purificação eletrolítica do cobre.

[1] Ludwig Mond (1983-1909). Químico inglês de origem alemã. Mond contribuiu de forma relevante para a química industrial. O seu método para purificar o níquel, transformando-o no composto volátil $Ni(CO)_4$, foi descrito como tendo dado "asas" ao metal.

**Figura 21.7** Cátodos de cobre usados no processo de eletrorrefinação.

As impurezas metálicas separadas do ânodo de cobre são produtos secundários valiosos, cuja venda permite pagar a eletricidade consumida na eletrólise.

Os metais reativos no ânodo de cobre, como o ferro e o zinco, são também oxidados no ânodo e vão para a solução na forma dos íons $Fe^{2+}$e $Zn^{2+}$. No entanto, eles não são reduzidos no cátodo. Os metais menos eletropositivos, como o ouro e a prata, não são oxidados no ânodo. À medida que o ânodo de cobre se dissolve, estes metais finalmente caem no fundo da célula. Assim, o resultado global deste processo de eletrólise é a transferência de cobre do ânodo para o cátodo. O cobre preparado deste modo tem uma pureza superior a 99,5% (Figura 21.7).

## Refino por zona

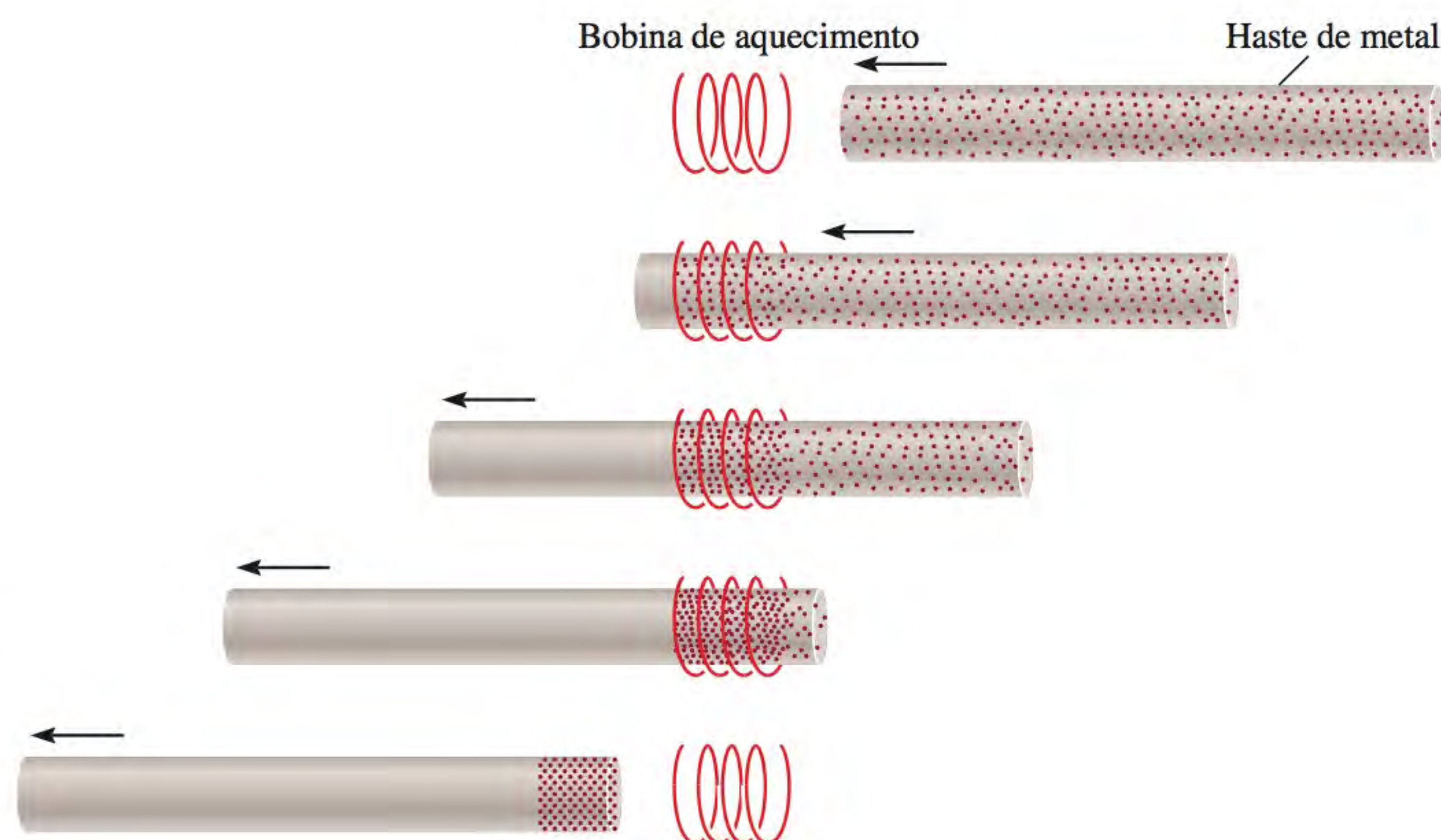
Outro método muito usado na obtenção de metais extremamente puros é o refino por zona. Neste processo, introduz-se uma haste do metal impuro em uma bobina de aquecimento, que é uma resistência elétrica, que funde o metal (Figura 21.8). À medida que a haste metálica emerge da bobina de aquecimento, ela resfria e o metal puro cristaliza, deixando as impurezas na porção de metal fundido que ainda se encontra no interior da bobina de aquecimento. (Este processo é análogo ao do congelamento da água do mar, no qual o sólido que se separa é essencialmente o solvente puro – a água. No refino por zona, o metal líquido atua como solvente, e as impurezas, como solutos.) Quando a zona fundida que transporta as impurezas, agora com maior concentração, atinge o extremo da



**Figura 21.8** Técnica de refino por zona para purificar metais. De cima para baixo: uma haste de metal impuro move-se lentamente pela bobina de aquecimento. À medida que o metal se move da direita para a esquerda, as impurezas dissolvem-se na porção fundida do metal, enquanto o metal puro cristaliza fora da bobina, em frente à zona fundida.

haste, ela é resfriada e depois cortada. A repetição sucessiva deste processo conduz a um metal com uma pureza superior a 99,99%.

## 21.3 Teoria de bandas e a condutividade elétrica

Na Seção 11.6, vimos que a capacidade dos metais de conduzir o calor e a eletricidade pode ser explicada pela teoria dos orbitais moleculares. Para melhor compreender as propriedades condutoras dos metais, devemos também recorrer aos nossos conhecimentos da mecânica quântica. O modelo que utilizaremos para estudar a ligação metálica é a ***teoria de bandas***, assim chamada porque, segundo esta teoria, *os elétrons deslocalizados movem-se livremente pelas bandas formadas pela sobreposição dos orbitais moleculares*. Também aplicaremos a teoria de bandas a alguns elementos semicondutores.

### Condutores

Os metais são caracterizados por uma elevada condutividade elétrica. Considere o magnésio como exemplo. A configuração eletrônica do Mg é [Ne]$3s^2$, portanto, cada átomo tem dois elétrons de valência no orbital $3s$. Em um cristal metálico, os átomos estão empacotados uns perto dos outros, de modo que os níveis de energia de cada átomo de magnésio são afetados pelos seus vizinhos mais próximos, devido à sobreposição dos orbitais. Vimos no Capítulo 10 que, em termos da teoria dos orbitais moleculares, a interação entre dois orbitais atômicos conduz à formação de um orbital molecular ligante e de outro antiligante. Dado que o número de átomos contidos em um pedaço, mesmo que pequeno, de magnésio é enorme (da ordem dos $10^{20}$ átomos), elevado também será o número de orbitais moleculares por eles formados. Estes orbitais moleculares têm energias tão próximas umas das outras que o seu conjunto pode ser descrito como "uma banda" (Figura 21.9). Os níveis de energia muito próximos que se encontram *preenchidos* constituem a *banda de valência*. A metade superior dos níveis de energia corresponde aos orbitais moleculares vazios e deslocalizados formados pela sobreposição dos orbitais $3p$. Este conjunto de níveis muito próximos e *vazios* é designado *banda de condução*.

Podemos imaginar um cristal metálico como uma rede de íons positivos imersos em um mar de elétrons de valência deslocalizados (ver Figura 11.30). A grande força coesiva resultante da deslocalização é parcialmente responsável pela resistência observada na maioria dos metais. Dado que a banda de valência e a banda de condução são adjacentes, a quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é desprezível. O elétron pode deslocar-se livremente pelo metal na banda de condução, pois essa banda não está ocupada por elétrons. Esta liberdade de movimento explica o fato de os metais serem bons ***condutores***, isto é, serem *capazes de conduzir corrente elétrica*.

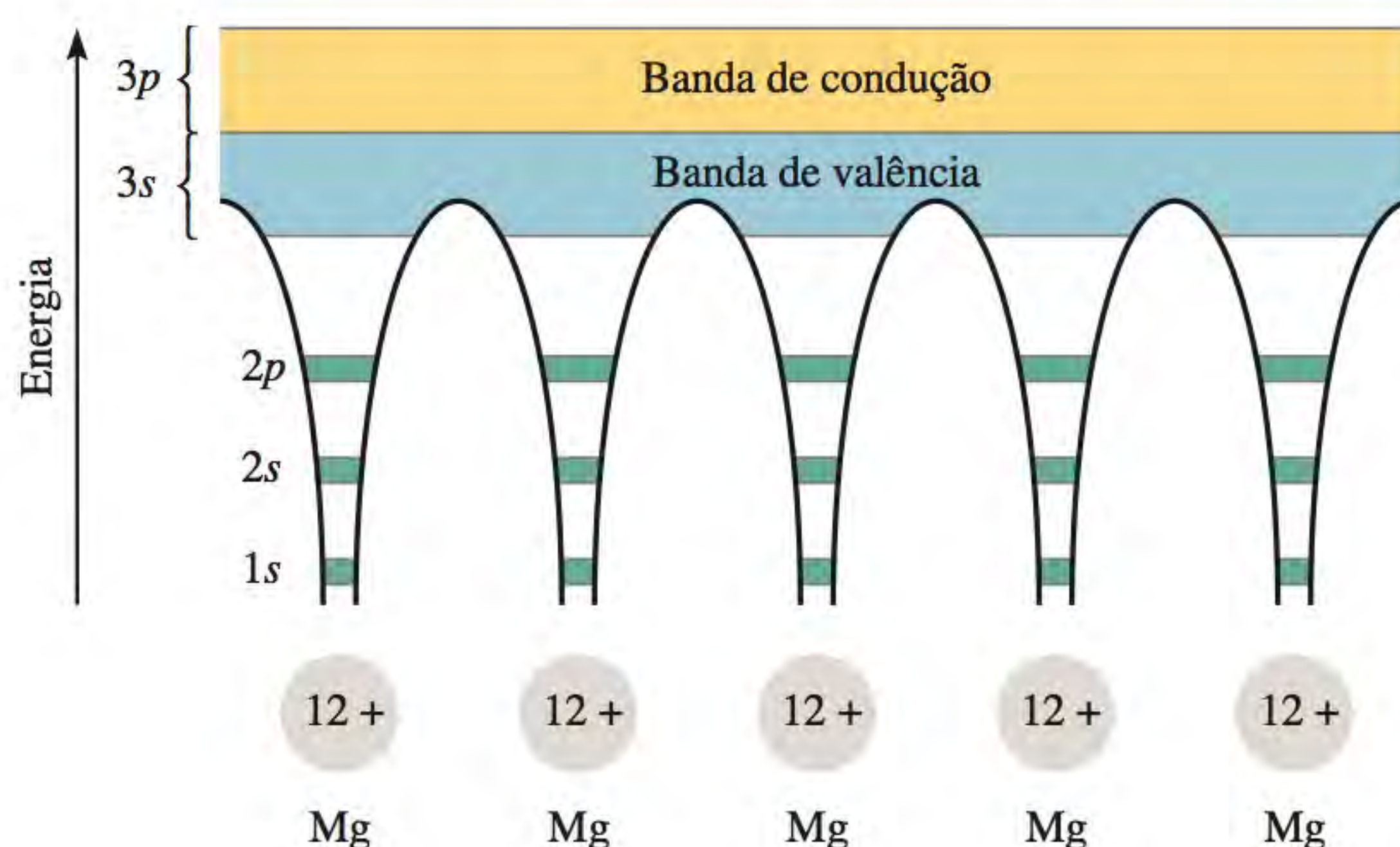
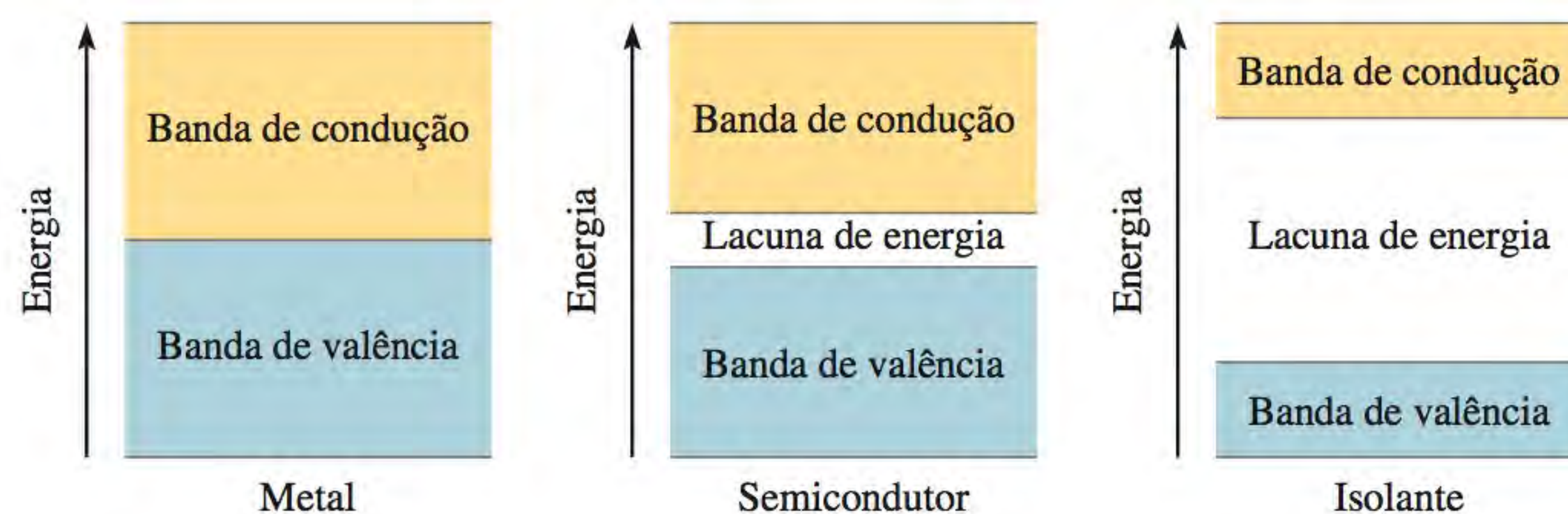



**Figura 21.9** Formação de bandas de condução no magnésio. Os elétrons dos orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ estão localizados em cada átomo. No entanto, os orbitais $3s$ e $3p$ se sobrepõem para formar orbitais moleculares deslocalizados. Nestes orbitais, os elétrons podem mover-se pelo metal, o que explica a condutividade elétrica do metal.

**Figura 21.10** Comparação das diferenças ou lacunas de energia entre a banda de valência e a banda de condução em um metal, em um semicondutor e em um isolante. Em um metal, a diferença de energia é praticamente inexistente; em um semicondutor, a diferença de energia é pequena; em um isolante, a diferença de energia é muito grande, dificultando a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Energia
Banda de condução
Banda de valência
Metal

Energia
Banda de condução
Lacuna de energia
Banda de valência
Semicondutor

Energia
Banda de condução
Lacuna de energia
Banda de valência
Isolante

Por que substâncias como a madeira e o vidro não conduzem eletricidade de modo análogo aos metais? A Figura 21.10 dá a resposta. Basicamente, a condutividade elétrica de um sólido depende da diferença de energia entre as bandas de valência e de condução,* bem como do grau de ocupação dessas bandas de energia. No magnésio e em outros metais, as bandas de valência são adjacentes às bandas de condução e, portanto, estes metais comportam-se claramente como condutores. Por outro lado, na madeira e no vidro, a separação em energia entre a banda de valência e a banda de condução é consideravelmente maior do que em um metal. Consequentemente, é necessário muito mais energia para excitar um elétron para a banda de condução. Na falta desta energia, os elétrons não podem se mover livremente. Portanto, o vidro e a madeira são ***isolantes***, *condutores ineficientes*.

## Semicondutores

Existem alguns elementos que são ***semicondutores***, isto é, que *não são normalmente condutores, mas que conduzem a eletricidade a temperaturas elevadas ou quando combinados com pequenas quantidades de certos elementos*. Os elementos silício e germânio do Grupo 14 são exemplos deste comportamento. O uso de semicondutores em transistores e células solares, para citar apenas duas aplicações, revolucionou a indústria eletrônica nas últimas décadas, levando à crescente miniaturização dos equipamentos eletrônicos.

A diferença ou lacuna de energia entre as bandas preenchida e vazia é, para estes sólidos, muito menor do que no caso dos isolantes (ver Figura 21.10). Se a energia necessária para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução for fornecida, o sólido torna-se condutor. Note que este comportamento é oposto ao dos metais. A capacidade de um metal conduzir eletricidade *diminui* quando a temperatura aumenta, porque a maior vibração dos átomos a temperaturas mais elevadas tende a dificultar o fluxo de elétrons.

A capacidade de um semicondutor de conduzir eletricidade também pode ser aumentada adicionando ao elemento pequenas quantidades de determinadas impurezas, processo designado *dopagem*. Consideremos o que acontece quando traços de boro ou fósforo são adicionados ao silício sólido. (A cada um milhão de átomos de Si, apenas cinco são substituídos por átomos B ou P.) A estrutura do silício sólido é semelhante à do diamante; cada átomo de Si está covalentemente ligado a quatro outros átomos de Si. O fósforo ($[Ne]3s^2 3p^3$) tem mais um elétron de valência do que o silício ($[Ne]3s^2 3p^2$), de modo que sobra um elétron de valência depois de os outros quatros terem sido usados para formar as ligações covalentes com o silício (Figura 21.11). Este elétron adicional pode ser arrancado do átomo de fósforo ao aplicar uma voltagem ao sólido. O elétron livre poderá então mover-se pela estrutura e comportar-se como um elétron de condução. Essas impurezas são conhecidas como ***impurezas doadoras***, pois *fornecem elétrons de condução. Os sólidos que contêm impurezas doadoras* são chamados ***semicondutores do tipo n,*** em que *n* significa negativa (a carga do elétron adicional).

* N. de R. T.: A diferença de energia entre o nível de maior energia da banda de valência e o nível de menor energia da banda de condução também é conhecida como energia do "gap" (abreviado $E_{gap}$.).

(a) (b)

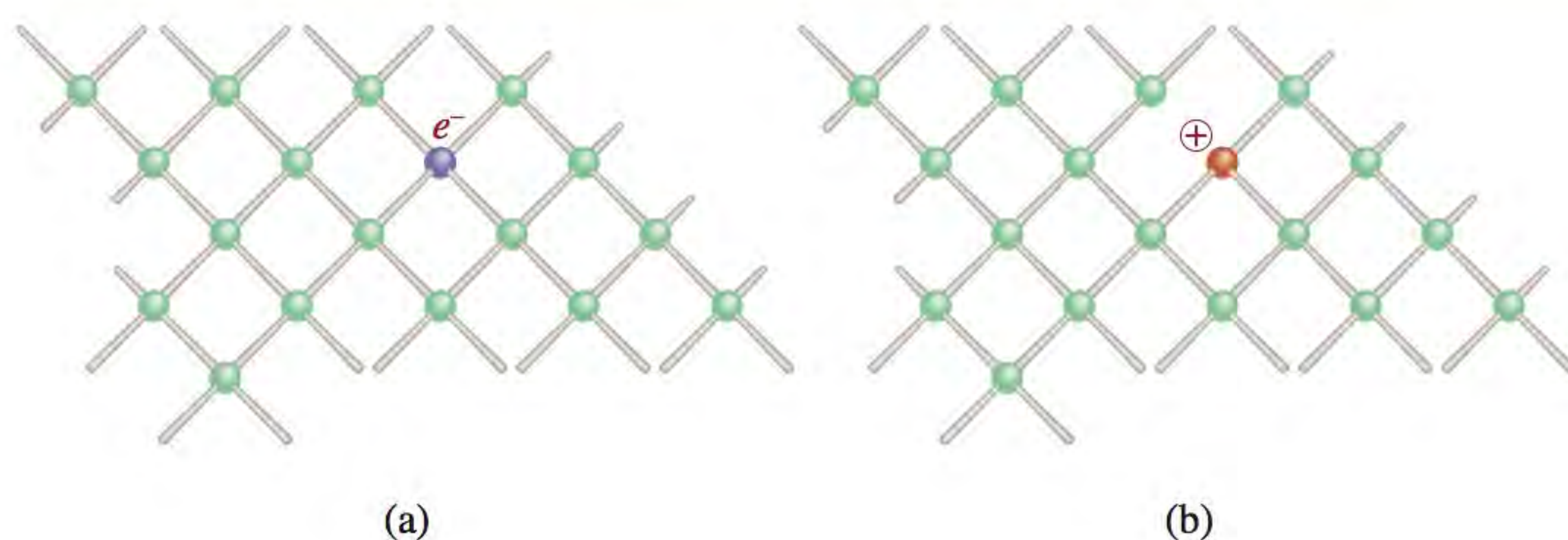



**Figura 21.11** (a) Cristal de silício dopado com fósforo. (b) Cristal de silício dopado com boro. Note a formação de um centro negativo em (a) e de um centro positivo em (b).

Observa-se o efeito oposto quando se adiciona boro ao silício. Um átomo de boro tem três elétrons de valência ($1s^2 2s^2 2p^1$). Portanto, para cada átomo de boro no cristal de silício há uma *vacância* em um orbital ligante. É possível excitar um elétron de valência de um Si próximo para este orbital não totalmente cheio. A vacância, criada nesse átomo de Si, pode então ser preenchida por um elétron de um átomo de Si vizinho, e assim por diante. Deste modo, os elétrons podem deslocar-se pelo cristal em uma dada direção, ao passo que as vacâncias, ou as "lacunas positivas", se movem na direção oposta e o sólido torna-se um condutor elétrico. *As impurezas deficientes em elétrons* são chamadas de ***impurezas receptoras***. Os semicondutores que *contêm impurezas receptoras* são chamados de ***semicondutores do tipo p***, em que *p* significa positiva.

Tanto nos semicondutores de tipo *n* como nos de tipo *p*, a lacuna energética entre a banda de valência e a banda de condução é de fato reduzida, de modo que é necessária apenas uma pequena quantidade de energia para excitar os elétrons. Em geral, a condutividade de um semicondutor aumenta de um fator de cerca de 100 000 devido à presença de átomos de impureza.

O crescimento da indústria de semicondutores desde o princípio dos anos 1960 foi verdadeiramente notável. Hoje, os semicondutores são componentes essenciais de praticamente todos os materiais eletrônicos, desde rádios e televisores até calculadoras de bolso e computadores. Uma das vantagens dos dispositivos de estado sólido sobre a eletrônica de válvulas é o fato de os primeiros poderem ser fabricados em um único "chip" de silício de dimensões inferiores à seção de um lápis. Consequentemente, muito mais equipamentos podem ser empacotados em um pequeno volume – um aspecto importante nas viagens espaciais, assim como nas calculadoras de bolso e nos microprocessadores (computadores microprogramáveis em um *chip*).

## 21.4 Variações periódicas das propriedades metálicas

Os metais apresentam brilho, são sólidos à temperatura ambiente (com exceção do mercúrio), são bons condutores de calor e de eletricidade, são maleáveis (podem ser achatados a martelo) e dúcteis (podem ser estirados em um fio). A Figura 21.12 mostra as posições dos metais representativos e dos metais do Grupo 12 na Tabela Periódica. (Os metais de transição serão discutidos no Capítulo 23.) Como vimos na Figura 9.5, a eletronegatividade dos elementos aumenta da esquerda para a direita ao longo de um período e de baixo para cima em um grupo. O caráter metálico dos metais aumenta precisamente no sentido oposto, isto é, da direita para a esquerda ao longo de um período e de cima para baixo em um grupo. Dado que os metais em geral têm eletronegatividades baixas, eles tendem a formar cátions e apresentam quase sempre números de oxidação positivos nos seus compostos. No entanto, o berílio e o magnésio no Grupo 2 e os metais do Grupo 13 e seguintes também formam compostos covalentes.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | | | | | | |

**Figura 21.12** Metais representativos e metais do Grupo 12 nas suas posições na Tabela Periódica.

Nas Seções 21.5, 21.6 e 21.7 estudaremos a química de metais selecionados dos Grupos 1 (metais alcalinos), Grupo 2 (metais alcalino-terrosos) e do Grupo 13 (alumínio).

## 21.5 Metais alcalinos

Os metais alcalinos (elementos do Grupo 1) constituem o grupo de elementos mais eletropositivos (ou menos eletronegativos) conhecido. Apresentam muitas propriedades semelhantes, algumas das quais são listadas na Tabela 21.4. Com base nas suas configurações eletrônicas, é de se esperar que o número de oxidação destes elementos nos seus compostos seja +1, dado que os cátions seriam isoeletrônicos com os gases nobres. Com efeito, é isso o que acontece.

Os metais alcalinos têm pontos de fusão baixos e são suficientemente macios que podem ser cortados com uma faca (ver Figura 8.14). Todos estes metais possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (ver Figura 11.29) com baixa eficiência de empacotamento, o que explica as suas baixas densidades em comparação com os outros metais. De fato, o lítio é o mais leve de todos os metais conhecidos. Dada a sua elevada reatividade química, os metais alcalinos nunca ocorrem na natureza na sua forma elementar; eles aparecem combinados com íons haleto, sulfato,

**Tabela 21.4** Propriedades dos metais alcalinos

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Configuração eletrônica da camada de valência | $2s^1$ | $3s^1$ | $4s^1$ | $5s^1$ | $6s^1$ |
| Densidade (g/cm$^3$) | 0,534 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,87 |
| Ponto de fusão (°C) | 179 | 97,6 | 63 | 39 | 28 |
| Ponto de ebulição (°C) | 1317 | 892 | 770 | 688 | 678 |
| Raio atômico (pm) | 155 | 186 | 227 | 248 | 265 |
| Raio iônico (pm)* | 78 | 98 | 133 | 148 | 165 |
| Energia de ionização (kJ/mol) | 520 | 496 | 419 | 403 | 375 |
| Eletronegatividade | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,7 |
| Potencial padrão de redução (V)** | −3,05 | −2,71 | −2,93 | −2,93 | −2,92 |

* Refere-se ao cátion $M^+$, em que M representa um átomo do metal alcalino.
** A semirreação é $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$.

carbonato e silicato. Nesta seção, descreveremos a química de dois elementos do Grupo 1 – o sódio e o potássio. A química do lítio, rubídio e césio é menos importante; todos os isótopos do frâncio, o último membro do grupo, são radioativos.

O sódio e o potássio são igualmente abundantes na natureza, e ocorrem em minerais de silicatos, como a albita ($NaAlSi_3O_8$) e o ortoclásio ($KAlSi_3O_8$). Durante períodos de tempo muito longos (em uma escala geológica), os minerais de silicatos são lentamente decompostos pelo vento e pela chuva e os seus íons sódio e potássio são convertidos em compostos mais solúveis. A chuva dissolve estes compostos e os arrasta para o mar. Assim, quando consideramos a composição da água do mar, verificamos que a razão das concentrações de sódio e potássio é cerca de 28 para 1. A razão desta distribuição desigual é o fato de o potássio ser essencial para o crescimento das plantas, diferentemente do sódio. Ao longo do percurso da água para o mar, as plantas aproveitam muitos íons potássio, enquanto os íons sódio seguem livremente. Outros minerais que contêm sódio ou potássio são a halita (NaCl, ver Figura 21.13), o nitrato do Chile ($NaNO_3$) e a silvita (KCl). O cloreto de sódio também é obtido a partir do sal-gema (ver p. 378).

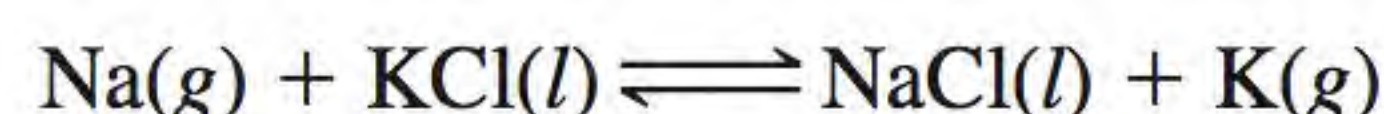
**Figura 21.13** Halita (NaCl).

A forma mais conveniente de obter o sódio metálico é por eletrólise do cloreto de sódio fundido em uma célula de Downs (ver Seção 18.8). O ponto de fusão do cloreto de sódio é bastante elevado (801°C) e são necessárias quantidades elevadas de energia para manter fundidas grandes quantidades desta substância. A adição de uma substância apropriada, como o $CaCl_2$, baixa o ponto de fusão para cerca de 600°C, que é uma temperatura mais conveniente para realizar o processo de eletrólise.

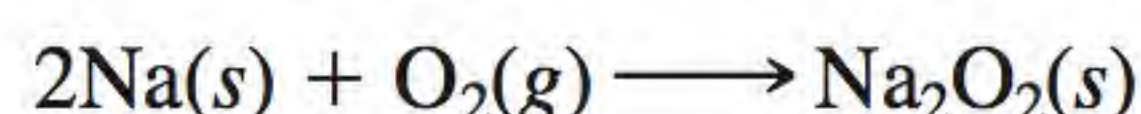
Lembre-se de que o $Ca^{2+}$ é mais difícil de ser reduzido do que o $Na^+$.

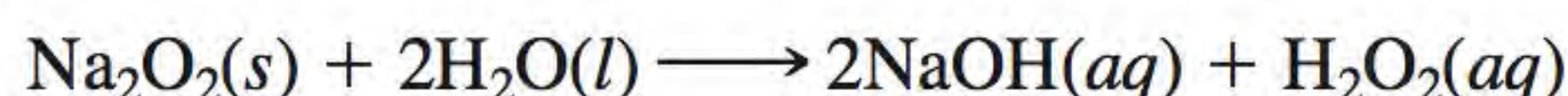
O potássio metálico não pode ser preparado facilmente por eletrólise do KCl fundido porque é demasiado solúvel nesse meio e, por isso, não flutua no topo da célula, dificultando a sua coleta. Além disso, ele vaporiza facilmente às temperaturas de trabalho, dando origem a situações perigosas. O potássio é comumente obtido por destilação do KCl fundido na presença de vapor de sódio a 892°C. A reação que ocorre a esta temperatura é

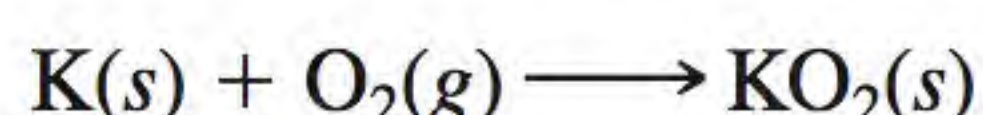
Note que se trata de uma redução química e não de uma redução eletrolítica.

$$Na(g) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

Esta reação pode parecer estranha dado que o potássio é um agente redutor mais forte do que o sódio (ver Tabela 21.4). No entanto, o potássio tem um ponto de ebulição mais baixo (770°C) do que o sódio (892°C), sendo por isso mais volátil a 892°C e destilando mais facilmente. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a remoção constante do vapor de potássio desloca o equilíbrio da esquerda para a direita, garantindo a recuperação do potássio metálico.

Tanto o sódio como o potássio são extremamente reativos, mas o sódio é o mais reativo dos dois. Ambos reagem com a água para formar os hidróxidos correspondentes. Na presença de pequenas quantidades de oxigênio, o sódio entra em combustão para formar óxido de sódio ($Na_2O$). No entanto, na presença de excesso de oxigênio, o sódio forma o peróxido amarelo-pálido:

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

O peróxido de sódio reage com a água dando origem a uma solução alcalina e peróxido de hidrogênio:

$$Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2O_2(aq)$$

Tal como o sódio, o potássio forma o peróxido. Além disso, quando entra em combustão com o ar, o potássio forma também o superóxido:

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

Quando o superóxido de potássio reage com a água, libera-se oxigênio gasoso:

$$2KO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2KOH(aq) + O_2(g) + H_2O_2(aq)$$

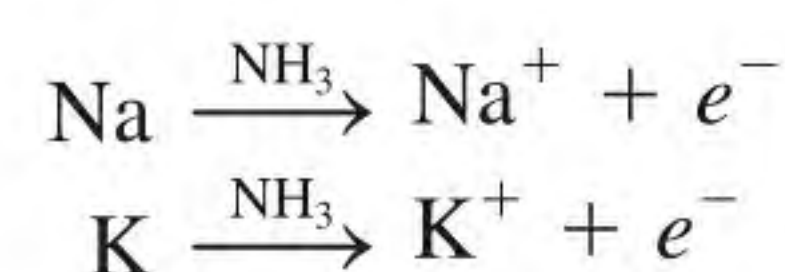
**Figura 21.14** Equipamento de respiração autônoma.

Esta reação é utilizada em equipamentos de respiração (Figura 21.14). O ar expirado contém vapor de água e dióxido de carbono. O vapor de água reage com $KO_2$ no equipamento para formar oxigênio gasoso como mostrado na equação anterior. Além disso, $KO_2$ reage também com o $CO_2$ expirado, produzindo mais oxigênio:

$$4KO_2(s) + 2CO_2(g) \longrightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

Assim, uma pessoa que usa o equipamento pode continuar a respirar oxigênio sem estar exposta aos gases tóxicos do exterior.

O sódio e o potássio metálicos dissolvem-se em amônia líquida dando origem a uma bonita solução azul:

$$Na \xrightarrow{NH_3} Na^+ + e^-$$
$$K \xrightarrow{NH_3} K^+ + e^-$$

Tanto o cátion como o elétron existem na forma solvatada; os elétrons solvatados são os responsáveis pela cor azul característica destas soluções. As soluções metal-amônia são agentes redutores potentes (porque contêm elétrons livres), por isso, são muito úteis na síntese de compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos. Descobriu-se recentemente que os até agora desconhecidos ânions de metais alcalinos, $M^-$, também se formam nestas soluções. Isso significa que uma solução de amônia de um metal alcalino contém pares iônicos, como $Na^+Na^-$ e $K^+K^-$! (Lembre-se de que, em cada caso, o cátion metálico existe na forma de um íon complexo com um *éter-coroa*, um composto orgânico com uma grande afinidade por cátions.) De fato, estes "sais" são tão estáveis que podem ser isolados na forma cristalina (ver p. 932). Esta descoberta tem uma importância teórica considerável, já que mostra que os metais alcalinos podem apresentar um número de oxidação $-1$, embora este número de oxidação não seja observado nos compostos mais comuns.

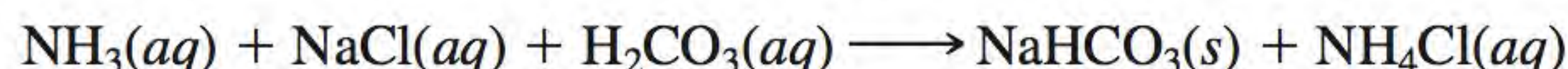
O sódio e o potássio são elementos essenciais da matéria viva. O íon sódio e o íon potássio estão presentes nos fluidos intracelular e extracelular e são fundamentais para os equilíbrios osmóticos e para as funções enzimáticas. Descreveremos, em seguida, as preparações e os usos de alguns compostos importantes de sódio e de potássio.

### Cloreto de sódio

A origem, as propriedades e as utilizações do cloreto de sódio foram discutidas no Capítulo 9 (ver p. 378).

### Carbonato de sódio

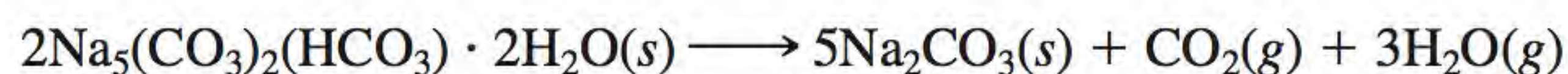
O carbonato de sódio é usado em todos os tipos de processos industriais, incluindo o tratamento de águas e a fabricação de sabões, detergentes, medicamentos e aditivos alimentares. Hoje, metade de todo o $Na_2CO_3$ produzido é usado na indústria do vidro (no vidro de cal de soda-cálcico; ver Seção 11.7). O carbonato de sódio está em 11º lugar entre os produtos químicos produzidos nos Estados Unidos (11 milhões de toneladas em 2010). Durante muitos anos, o $Na_2CO_3$ foi produzido pelo processo Solvay,[2] no qual a amônia é primeiramente dissolvida em uma solução saturada de cloreto de sódio. Borbulhar dióxido de carbono nessa solução provoca a precipitação de bicarbonato de sódio:

$$NH_3(aq) + NaCl(aq) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4Cl(aq)$$

O bicarbonato de sódio é então separado da solução e aquecido para dar carbonato de sódio:

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Contudo, o custo crescente da amônia e o problema de poluição resultante dos produtos secundários do processo levaram os químicos a procurar outras fontes de carbonato de sódio. Uma delas é o mineral *trona* $[Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O]$, do qual se descobriram grandes depósitos no Wyoming (Estados Unidos). Quando a trona é triturada e aquecida, decompõe-se da seguinte forma:

Nos Estados Unidos, a última instalação que usava o processo Solvay foi fechada em 1986.

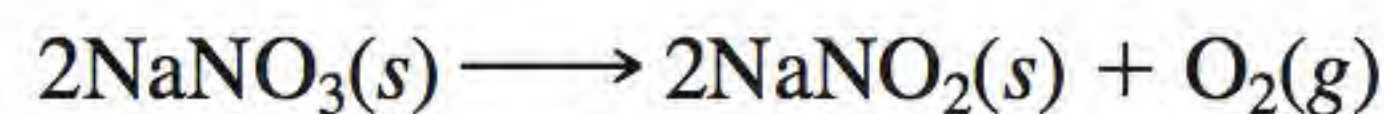
$$2Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow 5Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

O carbonato de sódio obtido deste modo é dissolvido em água, a solução é filtrada para retirar as impurezas insolúveis e o carbonato de sódio é cristalizado na forma de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Finalmente, o hidrato é aquecido para dar o carbonato de sódio anidro e puro.

### Hidróxido de sódio e hidróxido de potássio

As propriedades do hidróxido de sódio e do hidróxido de potássio são muito semelhantes. Estes hidróxidos são preparados por eletrólise de soluções aquosas de NaCl e KCl (ver Seção 18.8); os dois hidróxidos são bases fortes e muito solúveis em água. O hidróxido de sódio é usado na fabricação de sabão e de muitos compostos orgânicos e inorgânicos. O hidróxido de potássio é usado como eletrólito em algumas baterias e o hidróxido de potássio aquoso é empregado para eliminar do ar o dióxido de carbono e o dióxido de enxofre.

### Nitrato de sódio e nitrato de potássio

No Chile há grandes depósitos de nitrato de sódio (*salitre* do Chile), que decompõe-se, a cerca de 500°C, com liberação de oxigênio:

$$2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$$

O nitrato de potássio (*salitre*) é preparado por meio da "reação"

$$KCl(aq) + NaNO_3(aq) \longrightarrow KNO_3(aq) + NaCl(aq)$$

Este processo é realizado um pouco abaixo de 100°C. Como o $KNO_3$ é o sal menos solúvel à temperatura ambiente, ele é separado da solução por cristalização fracionada. Tal como $NaNO_3$, o $KNO_3$ decompõe-se por aquecimento.

---

[2] Ernest Solvay (1883-1922). Químico belga cuja maior contribuição para a química industrial foi o desenvolvimento do processo de produção do carbonato de sódio, que hoje leva o seu nome.

A pólvora é constituída por nitrato de potássio, carvão de madeira e enxofre na proporção aproximada de 6:1:1 em massa. Quando a pólvora é aquecida, a reação é

$$2KNO_3(s) + S(l) + 3C(s) \longrightarrow K_2S(s) + N_2(g) + 3CO_2(g)$$

A formação repentina de gases quentes em expansão dá origem a uma explosão.

## 21.6 Metais alcalino-terrosos

Os metais alcalino-terrosos são menos eletropositivos e menos reativos do que os metais alcalinos. Os metais alcalino-terrosos têm propriedades químicas semelhantes, com exceção do primeiro membro da família, o berílio, que, em alguns aspectos, se assemelha ao alumínio (um metal do Grupo 13). Uma vez que os seus íons $M^{2+}$ atingem a configuração eletrônica estável do gás nobre precedente, o número de oxidação dos metais alcalino-terrosos na forma combinada é quase sempre +2. A Tabela 21.5 lista algumas propriedades comuns destes metais. O rádio não está incluído na tabela, porque todos os isótopos do rádio são radioativos e, portanto, é difícil e dispendioso estudar a química deste elemento do Grupo 2.

### Magnésio

O magnésio (ver Figura 8.15) é o sexto elemento mais abundante na crosta terrestre (cerca de 2,5% em massa). Entre os principais minérios de magnésio estão a brucita, $Mg(OH)_2$; a dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (Figura 21.15) e a epsomita, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. A água do mar é uma boa fonte de magnésio; há cerca de 1,3 g de Mg por kg de água do mar. Como acontece com a maior parte dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, o magnésio metálico é obtido por eletrólise, neste caso a partir do seu cloreto fundido, $MgCl_2$ (obtido a partir da água do mar, ver p. 156).

A química do magnésio está entre a do berílio e a dos elementos mais pesados do Grupo 2. O magnésio não reage com a água fria mas reage lentamente com o vapor de água:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

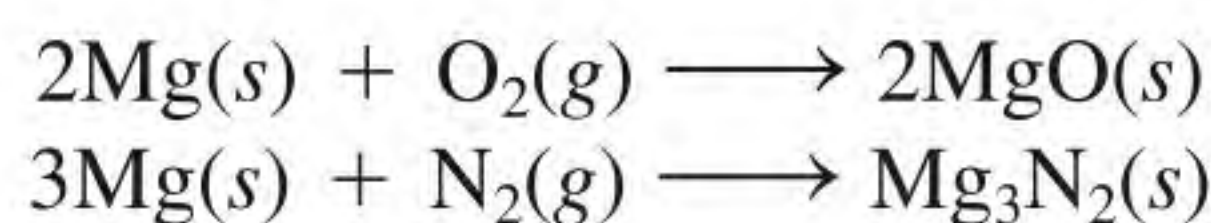
**Tabela 21.5** Propriedades dos metais alcalino-terrosos

| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|---|---|---|---|---|---|
| Configuração eletrônica da camada de valência | $2s^2$ | $3s^2$ | $4s^2$ | $5s^2$ | $6s^2$ |
| Densidade (g/cm$^3$) | 1,86 | 1,74 | 1,55 | 2,6 | 3,5 |
| Ponto de fusão (°C) | 1280 | 650 | 838 | 770 | 714 |
| Ponto de ebulição (°C) | 2770 | 1107 | 1484 | 1380 | 1640 |
| Raio atômico (pm) | 112 | 160 | 197 | 215 | 222 |
| Raio iônico (pm)* | 34 | 78 | 106 | 127 | 143 |
| Primeira e segunda energias de ionização (kJ/mol) | 899<br>1757 | 738<br>1450 | 590<br>1145 | 548<br>1058 | 502<br>958 |
| Eletronegatividade | 1,5 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 0,9 |
| Potencial padrão de redução (V)** | −1,85 | −2,37 | −2,87 | −2,89 | −2,90 |

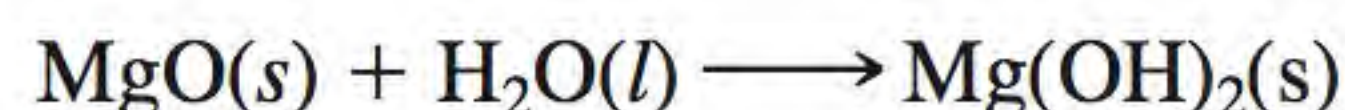
* Refere-se ao cátion $M^{2+}$, em que M representa um átomo do metal alcalino-terroso.
** A semirreação é $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$.

Figura 21.15 O mineral dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

Ele entra em combustão com o ar para formar óxido de magnésio e nitreto de magnésio (ver Figura 4.9):

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$
$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Esta propriedade torna o magnésio (na forma de tiras finas ou fibras) útil nos *flashes* fotográficos e nos sinalizadores.

O óxido de magnésio reage muito lentamente com a água para formar hidróxido de magnésio, uma suspensão sólida branca chamada de *leite de magnésia* (ver p. 755) e usada no tratamento do excesso de acidez no estômago:

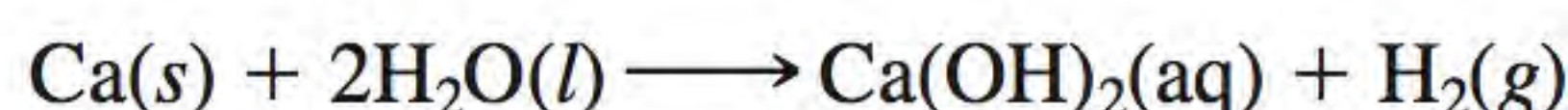
$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

O magnésio é um metal alcalino-terroso típico pois seu hidróxido é uma base forte. [O único hidróxido alcalino-terroso que não é uma base forte é o $Be(OH)_2$ que é anfótero.]

As utilizações mais importantes do magnésio são em ligas (como metal estrutural leve, para proteção catódica, ver Seção 18.7), na síntese orgânica e em baterias. O magnésio é essencial para a vida de plantas e animais, e os íons $Mg^{2+}$ não são tóxicos. Um adulto médio ingere cerca de 0,3 g de íons magnésio por dia. O magnésio desempenha várias funções biológicas importantes, e está presente nos fluidos intracelular e extracelular. Os íons magnésio são essenciais para o bom funcionamento de várias enzimas. O magnésio está também presente na clorofila das plantas verdes, a qual desempenha um importante papel na fotossíntese.

## Cálcio

A crosta terrestre contém cerca de 3,4% de cálcio (ver Figura 8.15) em massa. O cálcio ocorre na rocha calcária, na calcita, no giz e no mármore sob a forma de $CaCO_3$; na dolomita sob a forma de $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (Figura 21.15); no gesso sob a forma de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; e na fluorita sob a forma de $CaF_2$ (Figura 21.16). O cálcio metálico é obtido por eletrólise do cloreto de cálcio ($CaCl_2$) fundido.

Quando olhamos para o Grupo 2 no sentido descendente, do berílio para o bário, observamos um aumento nas propriedades metálicas. Ao contrário do berílio e do magnésio, o cálcio (tal como o estrôncio e o bário) reage com a água fria para dar o hidróxido correspondente, embora a velocidade da reação seja muito mais lenta do que a das reações que envolvem metais alcalinos (ver Figura 4.13):

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

O hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$] é comumente conhecido como cal extinta ou cal hidratada.

A cal (CaO), também chamada de cal viva, é um dos primeiros materiais conhecidos pela espécie humana. A cal é produzida por decomposição térmica do carbonato de cálcio (ver Seção 17.5):

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

enquanto a cal extinta é obtida por reação da cal viva com água:

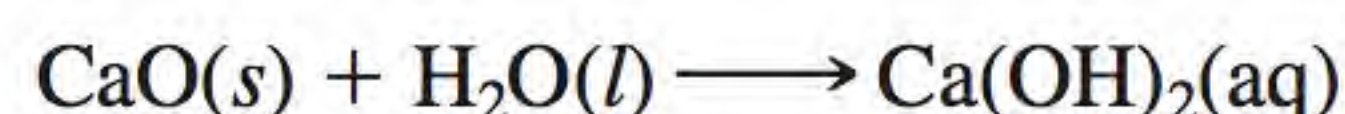
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

A cal é usada em metalurgia (ver Seção 21.2) e na remoção de $SO_2$ resultante da combustão dos combustíveis fósseis (ver p. 920). A cal apagada é usada no tratamento de águas.

**Figura 21.16** O mineral fluorita ($CaF_2$).

Durante muitos anos, os agricultores usaram cal viva para diminuir a acidez dos solos, a fim de melhorar a produtividade. A cal viva é ainda hoje aplicada em lagos afetados pela chuva ácida (ver Seção 20.6).

O cálcio metálico tem utilizações bastante limitadas. Ele serve sobretudo como agente ligante para metais, como o alumínio e o cobre, e na preparação de metal berílio a partir dos seus compostos. É também usado como agente desidratante para solventes orgânicos.

O cálcio é um elemento essencial na matéria viva, sendo um componente fundamental dos ossos e dos dentes; o íon cálcio está presente em um sal de fosfato complexo, a hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Uma função característica dos íons $Ca^{2+}$ nos sistemas vivos é a ativação de diversos processos metabólicos. O cálcio desempenha um papel vital na atividade cardíaca, na coagulação sanguínea, na contração muscular e na transmissão nervosa.

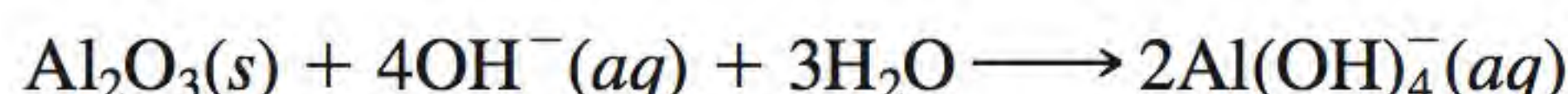
## 21.7 Alumínio

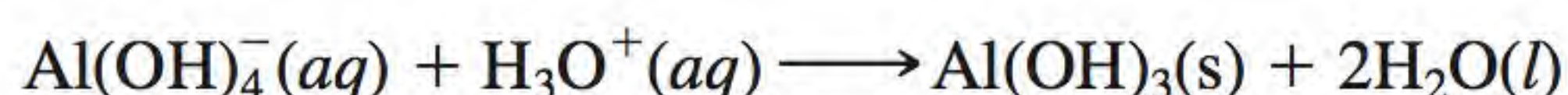
O alumínio (ver Figura 8.16) é o metal mais abundante e o terceiro elemento em maior ocorrência na crosta terrestre (7,5% em massa). A forma elementar não ocorre na natureza; o seu principal minério é a bauxita ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Outros minerais que contêm alumínio são o ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), o berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), a criolita ($Na_3AlF_6$) e o coríndon ($Al_2O_3$) (Figura 21.17).

O alumínio é comumente preparado a partir da bauxita, a qual se encontra frequentemente contaminada com sílica ($SiO_2$), óxidos de ferro e óxido de titânio(IV). O minério é primeiro aquecido em solução de hidróxido de sódio para converter a sílica em silicatos solúveis:

$$SiO_2(s) + 2OH^-(aq) \longrightarrow SiO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Simultaneamente, o óxido de alumínio é convertido em íon aluminato ($Al(OH)_4^-$):

$$Al_2O_3(s) + 4OH^-(aq) + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_4^-(aq)$$

O óxido de ferro e o óxido de titânio não são afetados por este tratamento e são separados por filtração. Em seguida, a solução é tratada com ácido para precipitar o hidróxido de alumínio insolúvel:

$$Al(OH)_4^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 2H_2O(l)$$

Depois de filtrado, o hidróxido de alumínio é aquecido para obter o óxido de alumínio:

$$2Al(OH)_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

O óxido de alumínio anidro, ou *coríndon*, é reduzido a alumínio por meio do *processo Hall*.[3] A Figura 21.18 mostra a célula eletrolítica de Hall, que contém uma série de ânodos de carbono. O cátodo é também de carbono e constitui o revestimento interior da célula. O aspecto mais importante do processo Hall é a utiliza-

**Figura 21.17** O mineral coríndon ($Al_2O_3$).

Ânodos de carbono
Cátodo de carbono
Alumínio fundido
$Al_2O_3$ em criolita fundida

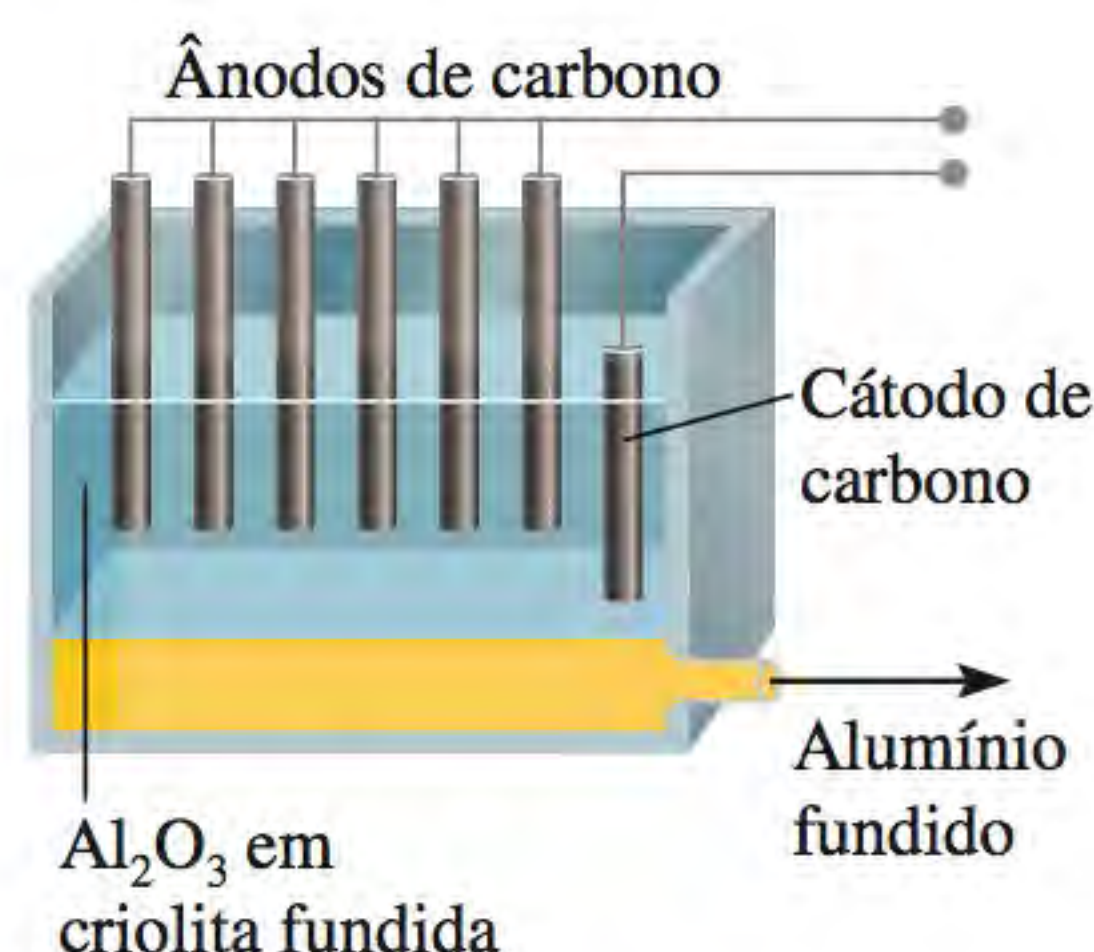
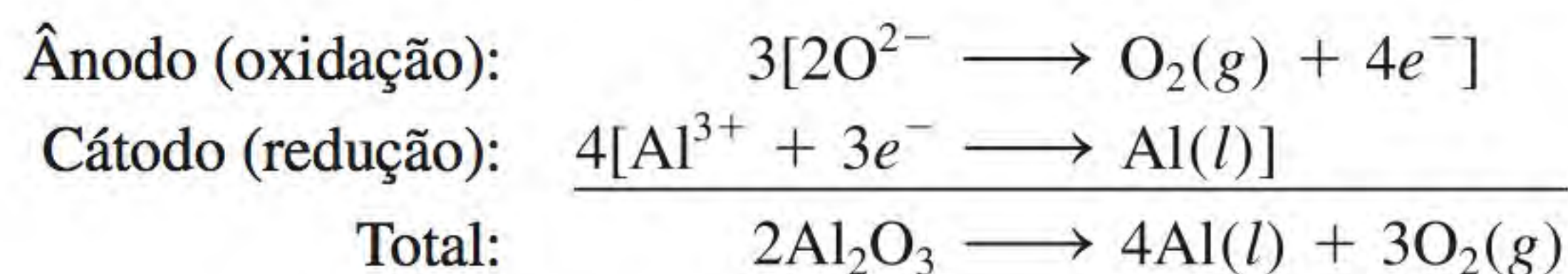



**Figura 21.18** Produção eletrolítica do alumínio baseada no processo Hall.

[3] Charles Martin Hall (1863-1914). Inventor americano. Enquanto estudante de licenciatura no Oberlin College, Hall interessou-se por descobrir um método econômico para extrair o alumínio. Pouco tempo depois de acabar a licenciatura, com apenas 22 anos, Hall conseguiu obter alumínio a partir de óxido de alumínio em um barracão de madeira em ruínas. A mesma descoberta foi feita quase ao mesmo tempo na França, por Paul Héroult, também um inventor de 22 anos que trabalhava em um laboratório improvisado e semelhante ao de Hall.

ção da criolita, $Na_3AlF_6$ (p.f. 1000°C), como solvente para o óxido de alumínio (p.f. 2045°C). A mistura é eletrolisada para produzir alumínio e oxigênio gasoso:

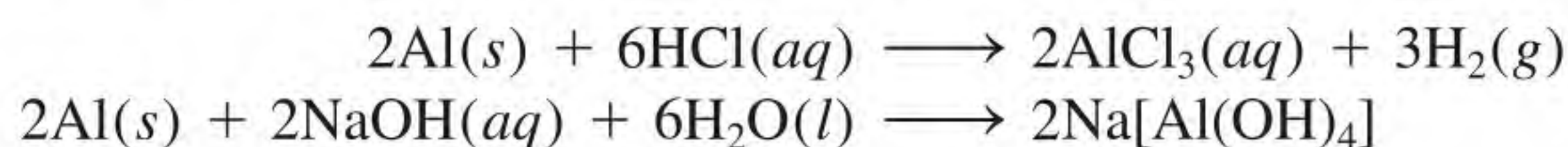
A criolita fundida constitui um bom meio condutor para a eletrólise.

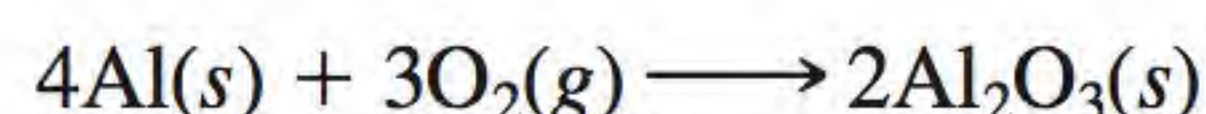
$$\begin{array}{rl} \text{Ânodo (oxidação):} & 3[2O^{2-} \longrightarrow O_2(g) + 4e^-] \\ \text{Cátodo (redução):} & 4[Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al(l)] \\ \hline \text{Total:} & 2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al(l) + 3O_2(g) \end{array}$$

O oxigênio gasoso reage com os ânodos de carbono (a altas temperaturas) para formar monóxido de carbono, que é liberado como gás. O alumínio líquido (p.f. 660,2°C) desce para a parte inferior do recipiente, de onde pode ser drenado de tempos em tempos durante o processo.

O alumínio é, dos metais conhecidos, um dos mais versáteis. Tem uma baixa densidade (2,7 $g/cm^3$) e elevada resistência à tração (isto é, pode ser estirado ou trefilado). O alumínio é maleável, pode ser laminado em folhas muito finas e é um excelente condutor elétrico. A sua condutividade é cerca de 65% da do cobre. Contudo, como o alumínio é mais barato e mais leve do que o cobre, ele é muito usado em linhas de transmissão de alta tensão. Apesar de a principal utilização do alumínio ser na construção de aeronaves, o metal puro é demasiado macio e fraco para aguentar grandes esforços. As suas propriedades mecânicas são melhoradas quando ele forma ligas com pequenas quantidades de outros metais, como o cobre, o magnésio e o manganês, bem como com o silício. O alumínio não é usado pelos sistemas vivos e em geral é considerado uma substância atóxica.

Filme
Produção do alumínio

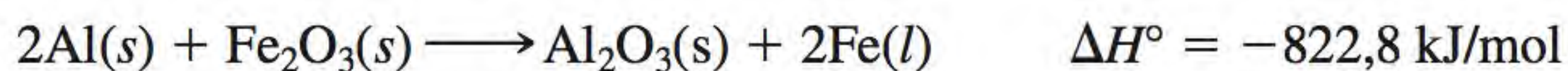
À medida que prosseguimos na Tabela Periódica em um dado período, da esquerda para a direita, verifica-se um decréscimo gradual das propriedades metálicas. Assim, embora o alumínio seja considerado um metal ativo, ele não reage com a água como se verifica com o sódio e o cálcio. O alumínio reage com o ácido clorídrico e com bases fortes de acordo com:

$$2Al(s) + 6HCl(aq) \longrightarrow 2AlCl_3(aq) + 3H_2(g)$$
$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]$$

Quando exposto ao ar, o alumínio forma rapidamente o óxido $Al_2O_3$:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

Este óxido forma um filme muito resistente que protege o alumínio metálico da corrosão subsequente e que é responsável pela inesperada inércia do alumínio.

O óxido de alumínio tem uma entalpia de formação fortemente exotérmica ($\Delta H_f^\circ = -1670$ kJ/mol). Esta propriedade torna o alumínio adequado para uso em propulsores sólidos para foguetes, como os empregados nas naves espaciais. Quando uma mistura de alumínio e perclorato de amônio ($NH_4ClO_4$) entra em ignição, o alumínio é oxidado a $Al_2O_3$ e o calor liberado na reação provoca a expansão violenta dos gases formados. É esta ação que impulsiona o foguete.

A grande afinidade do alumínio pelo oxigênio é ilustrada pela reação do alumínio em pó com uma grande variedade de óxidos metálicos, particularmente com os óxidos dos metais de transição, para dar origem aos metais correspondentes. Uma reação típica é a seguinte

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l) \qquad \Delta H^\circ = -822{,}8 \text{ kJ/mol}$$

a qual pode originar temperaturas da ordem de 3000°C. Esta reação, utilizada na soldagem do ferro e do aço, é a chamada *reação termita* (ver Figura 21.9).

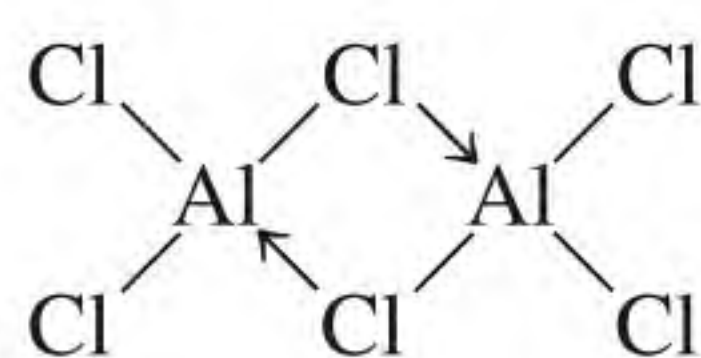
O cloreto de alumínio existe na forma de dímero:

```
Cl     Cl     Cl
  \   /  ↘   /
   Al      Al
  /  ↖   /   \
Cl     Cl     Cl
```

**Figura 21.19** A temperatura de uma reação termita pode chegar a 3000ºC.

QUÍMICA EM AÇÃO

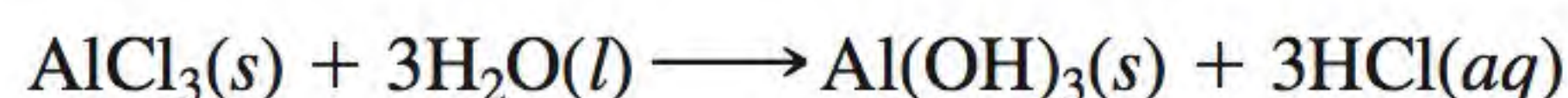
## Reciclagem do alumínio

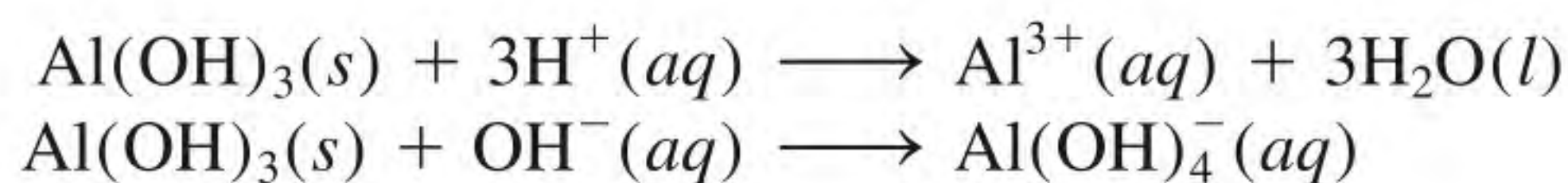
As latas de refrigerantes feitas de alumínio eram praticamente desconhecidas em 1960; no entanto, no início dos anos 1970, foram usados mais de 650 milhões de toneladas de alumínio na fabricação desses recipientes. A grande popularidade do alumínio na indústria de bebidas se deve ao fato de ele ser atóxico, inodoro, insípido e leve. Além disso, ele é um bom condutor térmico, permitindo que o líquido no interior da lata seja rapidamente resfriado.

Coleta de latas de alumínio para reciclagem.

Fusão e purificação do alumínio reciclado.

Cada átomo de cloro forma uma ligação covalente normal e uma ligação covalente coordenada (indicada por $\longrightarrow$) com dois átomos de alumínio. Admite-se que cada átomo de alumínio tem uma hibridização $sp^3$, de modo que o orbital híbrido $sp^3$ vazio pode aceitar um par isolado do átomo de cloro (Figura 21.19). O cloreto de alumínio sofre hidrólise do seguinte modo:

$$AlCl_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3HCl(aq)$$

O hidróxido de alumínio, tal como o $Be(OH)_2$, é anfótero:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_4^-(aq)$$

Diferentemente dos hidretos de boro, que constituem uma série de compostos bem-definida, o hidreto de alumínio é um polímero, no qual cada átomo de alumínio está rodeado octaedricamente por átomos de hidrogênio (Figura 21.21).

Quando se evapora lentamente uma solução aquosa de sulfato de alumínio e de sulfato de potássio, formam-se cristais de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Podem formar-se cristais semelhantes por substituição do $K^+$ por $Na^+$ ou $NH_4^+$ e do

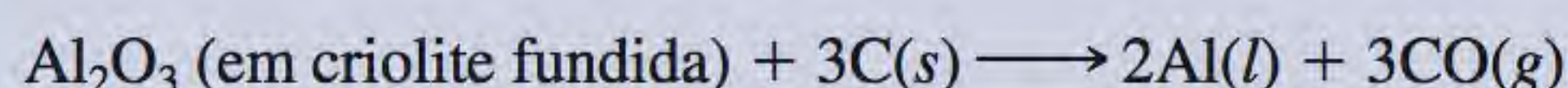


**Figura 21.20** Hibridização $sp^3$ de um átomo de Al em $Al_2Cl_6$. Cada átomo de Al tem um orbital híbrido $sp^3$ vazio que pode aceitar um par isolado do átomo de Cl.

**Em 2002 foi preparado o primeiro membro do hidreto de alumínio ($Al_2H_6$), uma espécie molecular que possui átomos de H em ponte, semelhante ao diborano, $B_2H_6$.**

O aumento expressivo na procura do alumínio tem um grande inconveniente. Nos Estados Unidos, todos os anos vão para o lixo mais de 1,4 milhão de tonelada de embalagens e folhas do metal. Esses detritos poluem o meio ambiente e inundam as lixeiras. A melhor solução para este problema ambiental, e a forma de impedir o esgotamento rápido de um recurso finito, é a reciclagem.

Quais são os benefícios econômicos da reciclagem do alumínio? Comparemos a energia consumida na produção do alumínio, a partir da bauxita, com a consumida na reciclagem do alumínio. A reação global do processo Hall é representada por

$$Al_2O_3 \text{ (em criolite fundida)} + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

para a qual $\Delta H° = 1340$ kJ/mol e $\Delta S° = 586$ J/K · mol. A 1000°C, que é a temperatura em que ocorre o processo, a variação de energia livre padrão para a reação é dada por:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= 1340 \text{ kJ/mol} - (1273 \text{ K})\left(\frac{586 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= 594 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

A Equação (18.3) especifica que $\Delta G° = -nFE°$; portanto, a quantidade de energia elétrica necessária para produzir 1 mol de Al a partir da bauxita é 594 kJ/2 ou 297 kJ.

Para reciclar o alumínio, precisa-se apenas da energia para aquecer o metal até o seu ponto de fusão (660°C) mais a energia de fusão (10,7 kJ/mol). A energia necessária para aquecer 1 mol de alumínio de 25°C até 660°C é

$$\begin{aligned}\text{quantidade de calor} &= \mathcal{M}s\Delta t \\ &= (27{,}0 \text{ g})(0{,}900 \text{ J/g} \cdot °\text{C})(660 - 25)°\text{C} \\ &= 15{,}4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

em que $\mathcal{M}$ é a massa molar, $s$ o calor específico do Al e $\Delta t$ a variação de temperatura. Assim, a energia total necessária para reciclar 1 mol de Al é dada por

$$\begin{aligned}\text{energia total} &= 15{,}4 \text{ kJ} + 10{,}7 \text{ kJ} \\ &= 26{,}1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Para comparar os requisitos energéticos dos dois métodos, escrevemos

$$\begin{aligned}&\frac{\text{energia necessária para reciclar 1 mol de Al}}{\text{energia necessária para produzir 1 mol de Al por eletrólise}} \\ &= \frac{26{,}1 \text{ kJ}}{297 \text{ kJ}} \times 100\% \\ &= 8{,}8\%\end{aligned}$$

Assim, ao reciclar as latas de alumínio, podemos poupar cerca de 91% da energia necessária para produzir o metal a partir da bauxita. Reciclar a maioria das latas de alumínio jogadas fora em um ano permite poupar 20 bilhões de quilowatts-hora de eletricidade – cerca de 1% da energia elétrica consumida anualmente nos Estados Unidos. (O watt é a unidade de potência, 1 watt = 1 joule por segundo.)

$Al^{3+}$ por $Cr^{3+}$ ou $Fe^{3+}$. Estes compostos são chamados *alúmens* e têm a seguinte fórmula geral

$$M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad \begin{aligned}M^+&: K^+, Na^+, NH_4^+ \\ M^{3+}&: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}\end{aligned}$$

Os alúmens são exemplos de sais duplos, isto é, sais que contêm dois cátions diferentes.

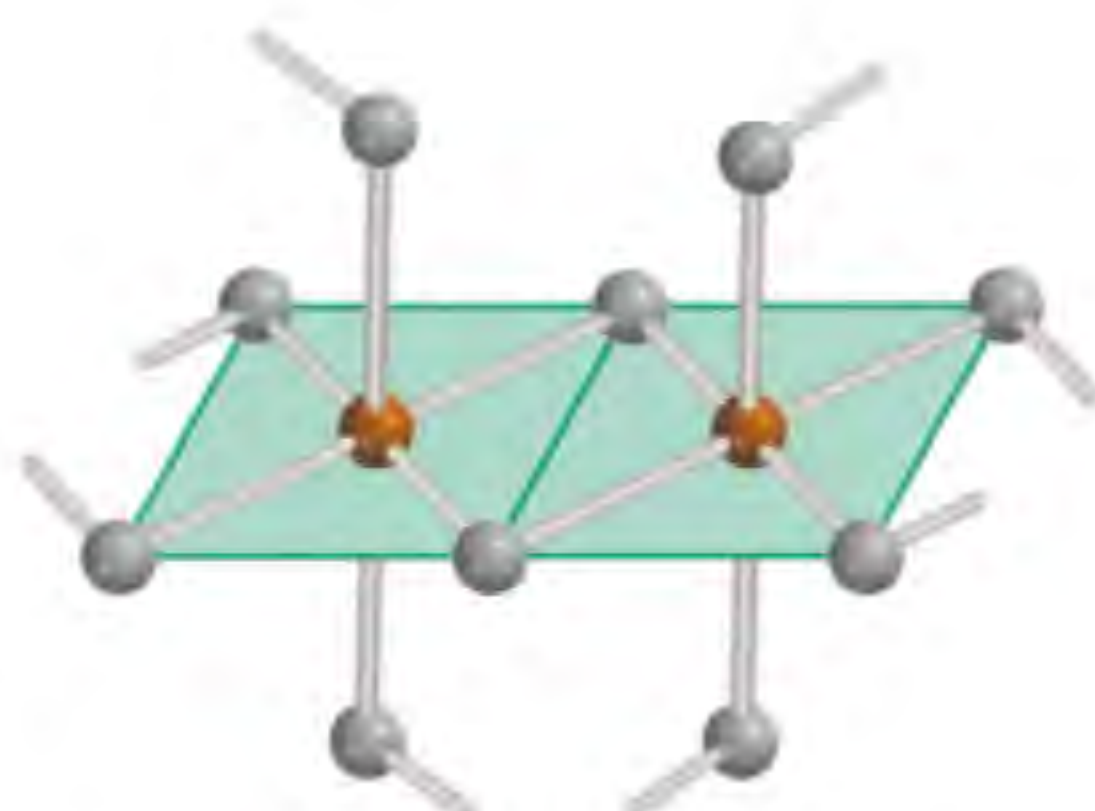



**Figura 21.21** Estrutura do hidreto de alumínio. Note que este composto é um polímero. Cada átomo Al está rodeado por seis átomos de H dispostos segundo um octaedro.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Dependendo de sua reatividade, os metais podem existir na natureza na forma livre ou combinada.
2. A recuperação de um metal a partir do seu minério é um processo em três etapas. Primeiro o metal é preparado; depois é separado, normalmente por meio de um processo de redução, e por fim, é purificado.
3. Os métodos habitualmente usados para purificar os metais são a destilação, a eletrólise e o refino por zona.
4. A ligação metálica é vista como a força que se estabelece entre os íons positivos mergulhados em um mar de elétrons. Em termos da teoria de bandas, os orbitais atômicos misturam-se para dar origem a bandas de energia. Uma substância é condutora se os elétrons puderem facilmente ser promovidos para a banda de condução, situação em que conseguem se mover livremente pela substância.
5. Nos isolantes, a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é tão grande que não é possível promover os elétrons para a banda de condução. Nos semicondutores, os elétrons conseguem vencer a lacuna energética a temperaturas mais altas e, por isso, a condutividade aumenta com o aumento de temperatura à medida que mais elétrons estão em condições de atingir a banda de condução.
6. Os semicondutores de tipo *n* contêm impurezas doadoras e elétrons suplementares. Os semicondutores de tipo *p* contêm impurezas receptoras e "lacunas positivas".
7. Os metais alcalinos são os elementos metálicos mais reativos. Nos seus compostos eles apresentam um número de oxidação +1. Em condições especiais, alguns deles também formam ânions monovalentes.
8. Os metais alcalino-terrosos são em certa medida menos reativos do que os metais alcalinos. Nos seus compostos eles apresentam quase sempre o número de oxidação +2. As propriedades dos elementos alcalino-terrosos tornam-se mais metálicas à medida que se desce no respectivo grupo da Tabela Periódica.
9. O alumínio não reage com a água devido à formação de um óxido protetor; o seu hidróxido é anfótero.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Ocorrência de metais

***Questões de revisão***

**21.1** Defina mineral, minério e metalurgia.

**21.2** Indique três metais que ocorrem normalmente na natureza na forma não combinada e três metais que ocorrem na natureza sempre na forma combinada.

**21.3** Escreva as fórmulas químicas dos seguintes minerais: (a) calcita, (b) dolomita, (c) fluorita, (d) halita, (e) coríndon, (f) magnetita (g) berilo, (h) galena, (i) epsomita, (j) anidrita.

**21.4** Diga os nomes dos seguintes minerais: (a) $MgCO_3$, (b) $Na_3AlF_6$, (c)$Al_2O_3$, (d) $Ag_2S$, (e)HgS, (f) ZnS, (g) $SrSO_4$, (h) $PbCO_3$, (i) $MnO_2$, (j) $TiO_2$.

### Processos metalúrgicos

***Questões de revisão***

**21.5** Descreva as principais etapas envolvidas na preparação de um minério.

**21.6** O que significa ustulação em metalurgia? Por que a ustulação constitui uma fonte importante de poluição atmosférica e de chuva ácida?

**21.7** Descreva com exemplos os processos de redução química e eletrolítica usados na produção dos metais.

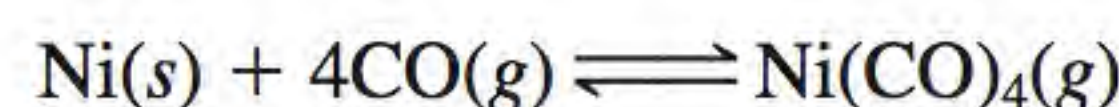
**21.8** Descreva as principais etapas usadas na purificação dos metais.

**21.9** Descreva a extração do ferro em um alto-forno.

**21.10** Discuta brevemente o processo de fabricação do aço.

***Problemas***

**21.11** No processo Mond para a purificação do níquel, passa-se CO sobre o níquel metálico para dar $Ni(CO)_4$:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Sabendo que as energias livres de formação padrão de CO (*g*) e $Ni(CO)_4(g)$ são respectivamente −137,3 kJ/mol e −587,4 kJ/mol, calcule a constante de equilíbrio da reação a 80°C. (Considere que $\Delta G^\circ_f$ é independente da temperatura.)

**21.12** O cobre é purificado por eletrólise (ver Figura 21.6). Utiliza-se um ânodo de 5,00 kg em uma célula em que a corrente é de 37,8 A. Durante quanto tempo (em horas) a corrente deverá passar para dissolver este ânodo e depositá-lo no cátodo?

**21.13** Considere o procedimento eletrolítico para a purificação do cobre descrito na Figura 21.6. Suponha que uma amostra de cobre contém as seguintes impurezas: Fe, Ag, Zn, Au, Co, Pt e Pb. Diga quais destes metais serão oxidados e dissolvidos na solução e quais não serão afetados e formarão simplesmente um depósito que se acumulará no fundo da célula.

**21.14** Como obter zinco a partir da esfarelita (ZnS)?

**21.15** Explique como obter titânio metálico puro a partir de rutilo ($TiO_2$). (*Sugestão:* primeiro transforme $TiO_2$ em $TiCl_4$. Em seguida, reduza $TiCl_4$ com Mg. Procure as propriedades físicas de $TiCl_4$, Mg e $MgCl_2$ em um manual de Química.)

**21.16** Uma determinada mina produz anualmente $2,0 \times 10^8$ kg de cobre a partir da calcopirita ($CuFeS_2$). O minério contém apenas 0,80% de cobre em massa. (a) Se a densidade do minério for 2,8 g/cm$^3$, calcule o volume (em cm$^3$) do minério removido anualmente. (b) Calcule a massa (em kg) de $SO_2$ produzida por ustulação (admita que a calcopirita é a única fonte de enxofre).

**21.17** Quais dos seguintes compostos precisam ser submetidos à eletrólise para obter o metal livre? $Ag_2S$, $CaCl_2$, NaCl, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $TiCl_4$.

**21.18** Apesar de a abundância do ferro na crosta terrestre ser dois terços da do alumínio, o seu custo de produção por unidade de massa é apenas de um quarto. Explique por quê.

## Teoria de bandas e a condutividade elétrica

### *Questões de revisão*

**21.19** Defina os seguintes termos: condutor, isolante, semicondutores, impurezas doadoras, semicondutores de tipo *n*, semicondutores de tipo *p*.

**21.20** Discuta brevemente a natureza da ligação nos metais, nos isolantes e nos semicondutores.

**21.21** Descreva as características gerais dos semicondutores de tipo *n* e de tipo *p*.

**21.22** Diga se o silício formaria semicondutores de tipo *p* ou de tipo *n* com os seguintes elementos: Ga, Sb, Al, As.

## Metais alcalinos

### *Questões de revisão*

**21.23** Como se faz a preparação comercial do sódio?

**21.24** Por que o potássio não é comumente preparado por eletrólise a partir de um dos seus sais?

**21.25** Descreva a utilização dos seguintes compostos: NaCl, $Na_2CO_3$, NaOH, KOH, $KO_2$.

**21.26** Em que condições o sódio e o potássio formam íons $Na^-$ e $K^-$?

### *Problemas*

**21.27** Complete e acerte as seguintes equações:

(a) $K(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(c) $Na(s) + O_2(l) \longrightarrow$

(d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow$

**21.28** Escreva as equações balanceadas para cada uma das seguintes reações: (a) sódio reage com a água; (b) uma solução aquosa de NaOH reage com $CO_2$; (c) $Na_2CO_3$ sólido reage com uma solução de HCl; (d) $NaHCO_3$ sólido reage com uma solução de HCl; (e) $NaHCO_3$ sólido é aquecido; (f) $Na_2CO_3$ sólido é aquecido.

**21.29** O hidreto de sódio (NaH) pode ser usado como agente desidratante para solventes orgânicos. Explique como ele funciona.

**21.30** Calcule o volume de $CO_2$ a 10,0°C e à pressão de 746 mmHg obtido ao tratar 25,0 g de $Na_2CO_3$ com um excesso de ácido clorídrico.

## Metais alcalino-terrosos

### *Questões de revisão*

**21.31** Indique os minérios mais comuns do Mg e do Ca.

**21.32** Como os metais Mg e Ca são obtidos comercialmente?

### *Problemas*

**21.33** A partir dos dados termodinâmicos do Apêndice 3, calcule os valores de $\Delta H°$ para as seguintes decomposições:

(a) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

(b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

Qual dos dois compostos é mais fácil de decompor pelo calor?

**21.34** Descreva como preparar óxido de magnésio partindo de magnésio e ácido nítrico concentrado. [*Sugestão:* primeiro converta Mg em $Mg(NO_3)_2$. Em seguida, é possível obter MgO por aquecimento de $Mg(NO_3)_2$.]

**21.35** Descreva duas maneiras de preparar $MgCl_2$.

**21.36** A segunda energia de ionização do magnésio é apenas cerca do dobro da primeira ionização, mas a terceira energia de ionização é 10 vezes maior. Por que é necessário despender tanta energia para remover o terceiro elétron?

**21.37** Coloque os sulfatos dos metais do Grupo 2 em ordem crescente de sua solubilidade em água. Justifique essa ordenação. (*Sugestão:* é necessário consultar um manual de Química.)

**21.38** O hélio tem tantos elétrons na sua camada mais externa como os metais alcalino-terrosos. Explique por que o hélio é inerte e os metais do Grupo 2 não são.

**21.39** Quando exposto ao ar, o cálcio forma inicialmente óxido de cálcio, que se transforma em hidróxido de cálcio e finalmente em carbonato de cálcio. Escreva as equações balanceadas para cada etapa.

**21.40** Escreva as fórmulas químicas para (a) cal viva, (b) cal extinta, (c) água de cal.

## Alumínio

### *Questões de revisão*

**21.41** Descreva o processo Hall para a preparação do alumínio.

**21.42** Que ação torna o alumínio inerte?

### *Problemas*

**21.43** Antes de Hall ter inventado o seu processo eletrolítico, o alumínio era produzido por redução do seu cloreto com um metal ativo. Que metais você usaria para produzir alumínio por este método?

**21.44** Quantas horas serão necessárias para depositar 664 g de Al pelo processo Hall, usando uma corrente de 32,6 A?

**21.45** O alumínio forma os íons complexos $AlCl_4^-$ e $AlF_6^{3-}$. Descreva a geometria destes íons. Por que o íon $AlCl_6^{3-}$ não se forma? (*Sugestão:* considere os tamanhos relativos dos íons $Al^{3+}$, $F^-$ e $Cl^-$.)

**21.46** A reação global para a produção eletrolítica do alumínio pelo processo Hall pode ser descrita da seguinte forma

$$Al_2O_3(s) + 3C\,(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

A 1000°C, a variação de energia livre padrão associada a este processo é 594 kJ/mol. (a) Calcule o potencial mínimo necessário para produzir 1 mol de alumínio a esta temperatura. (b) Se o potencial aplicado de fato for exatamente o triplo do valor ideal, calcule a energia necessária para produzir 1,00 kg do metal.

**21.47** Em soluções básicas, o alumínio metálico é um agente redutor forte, sendo oxidado a $Al(OH)_4^-$. Escreva as reações balanceadas para as reações do alumínio, em solução básica, com as seguintes substâncias: (a) $NaNO_3$, para dar amônia; (b) água, para dar hidrogênio; $Na_2SnO_3$, para dar estanho metálico.

**21.48** Escreva a equação balanceada para a decomposição térmica do nitrato de alumínio para dar óxido de alumínio, dióxido de nitrogênio e oxigênio gasoso.

**21.49** Descreva algumas das propriedades do alumínio que fazem dele um dos metais mais versáteis conhecidos.

**21.50** A pressão do $Al_2Cl_6$ gasoso aumenta mais rapidamente com a temperatura do que o previsto pela equação dos gases ideais, embora o $Al_2Cl_6$ se comporte como um gás ideal. Como você explica este comportamento?

**21.51** Tomando como substância de partida o alumínio, diga, usando equações balanceadas, como preparar (a) $Al_2Cl_6$, (b) $Al_2O_3$, (c) $Al_2(SO_4)_3$, (d) $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

**21.52** Explique a mudança na natureza da ligação que ocorre quando $Al_2Cl_6$ se dissocia para formar $AlCl_3$ em fase gasosa.

## Problemas adicionais

**21.53** Na fabricação do aço, as impurezas não metálicas, como P, S e Si, são removidas na forma de óxidos. O interior do forno é normalmente revestido com $CaCO_3$ e $MgCO_3$, que se decompõem a altas temperaturas para formar CaO e MgO. Explique de que maneira CaO e MgO ajudam na remoção dos óxidos não metálicos.

**21.54** Foi calcinada ao ar a quantidade de 1,164 g de um dado sulfeto metálico, formando-se 0,972 g do óxido do metal. Se o número de oxidação do metal for +2, calcule a sua massa molar.

**21.55** Uma perspectiva antiga acerca da ligação metálica considerava que a ligação nos metais consistia em ligações localizadas e formadas por pares eletrônicos partilhados entre átomos de metal. Cite evidências que o ajudem a argumentar contra este ponto de vista.

**21.56** Considerando a Figura 21.6, seria de se esperar que $H_2O$ e $H^+$ se reduzissem no cátodo e $H_2O$ se oxidasse no ânodo?

**21.57** Uma amostra de aço com 0,450 g contém manganês como impureza. A amostra é dissolvida em uma solução ácida e o manganês é oxidado a íon permanganato $MnO_4^-$. O íon $MnO_4^-$ é reduzido a $Mn^{2+}$ por reação com 50,0 mL de solução 0,0800 *M* de $FeSO_4$. O excesso de íons $Fe^{2+}$ é então oxidado a $Fe^{3+}$ por 22,4 mL de solução 0,0100 *M* de $K_2Cr_2O_7$. Calcule a porcentagem em massa de manganês na amostra.

**21.58** Dado que $\Delta G_f^\circ = (Fe_2O_3) = -741{,}0$ kJ/mol e que $\Delta G_f^\circ = (Al_2O_3) = -1576{,}4$ kJ/mol, calcule $\Delta G_f^\circ$ para as seguintes reações a 25°C:

(a) $2Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$

(b) $2Al_2O_3(s) \longrightarrow 4Al(s) + 3O_2(g)$

**21.59** Recorrendo a compostos de alumínio como exemplo, explique o que se entende por anfoterismo.

**21.60** Quando é necessária uma atmosfera inerte em um processo metalúrgico, usa-se em geral o nitrogênio. Contudo, na redução do $TiCl_4$ pelo magnésio, é usado o hélio. Explique por que o nitrogênio não é adequado para este processo.

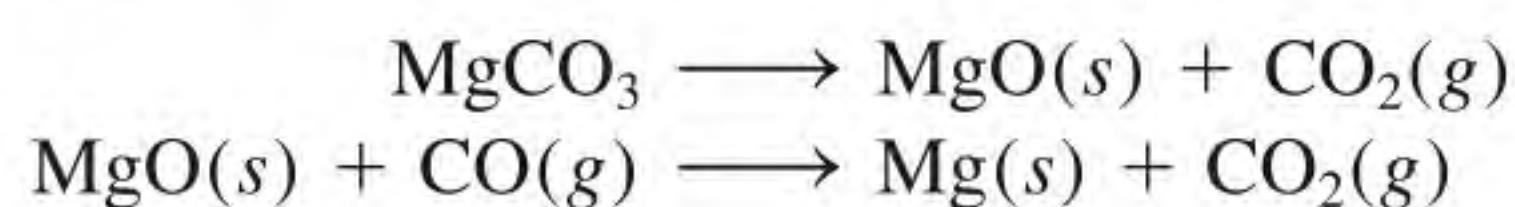
**21.61** Foi demonstrado que se formam espécies $Na_2$ em fase gasosa. Descreva a formação da "molécula de di-sódio" em termos do diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares. Você espera que os metais alcalino-terrosos apresentem o mesmo tipo de comportamento?

**21.62** Explique cada uma das seguintes afirmações: (a) Uma solução aquosa de $AlCl_3$ é ácida. (b) $Al(OH)_3$ é solúvel em soluções de NaOH mas não em uma solução de $NH_3$.

**21.63** Escreva as equações balanceadas para as seguintes reações: (a) aquecimento do carbonato de alumínio; (b) reação entre $AlCl_3$ e K; (c) reação entre soluções de $Na_2CO_3$ e $Ca(OH)_2$.

**21.64** Escreva a equação balanceada para a reação entre o óxido de cálcio e uma solução diluída de HCl.

**21.65** O processo de obtenção do magnésio, indicado a seguir, não está correto. Mostre o que está errado.

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$
$$MgO(s) + CO(g) \longrightarrow Mg(s) + CO_2(g)$$

**21.66** Explique por que a maioria dos metais tem uma aparência brilhante.

**21.67** Preveja as propriedades químicas do frâncio, o último elemento do Grupo 1.

**21.68** Descreva uma aplicação médica ou relacionada com a saúde para cada um dos seguintes compostos: NaF, $Li_2CO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaSO_4$. (Alguns destes compostos deverão ser pesquisados na Internet).

**21.69** Os esquemas das reações a seguir envolvem magnésio. *Esquema I*: Quando o magnésio entra em combustão com o oxigênio, forma-se um sólido branco (A). A dissolve-se em uma solução 1 *M* de HCl dando uma solução incolor (B). Adicionando $Na_2CO_3$ a B, forma-se um precipitado branco (C). Por aquecimento, C decompõe-se com a formação de D e liberação de um gás incolor (E). Quando E passa através de água de cal [uma suspensão aquosa de $Ca(OH)_2$], forma-se um precipitado branco (F). *Esquema II:* O magnésio reage com $H_2SO_4$ 1 *M* dando origem a uma solução incolor (G). Tratando G com um excesso de NaOH, forma-se um precipitado branco (H). H dissolve-se em $HNO_3$ 1 *M* formando uma solução incolor. Quando a solução é evaporada lentamente, forma-se um sólido branco (I). Aquecendo I, um gás castanho é liberado. Identifique as substâncias A-I e escreva as equações que representam as reações envolvidas.

**21.70** O lítio e o magnésio exibem uma relação diagonal em algumas propriedades químicas. Diga quais são as semelhanças entre o lítio e o magnésio nas reações com o oxigênio e com o nitrogênio. Consulte um manual de química e compare as solubilidades dos carbonatos, fluoretos e fosfatos destes metais.

**21.71** Para impedir a formação de óxidos, peróxidos e superóxidos, os metais alcalinos são, por vezes, armazenados em atmosfera inerte. Qual dos seguintes gases não deve ser usado para o lítio? Por quê? Ne, Ar, $N_2$, Kr.

**21.72** Qual dos seguintes metais não se encontra na natureza na sua forma elementar: Ag, Cu, Zn, Au, Pt?

**21.73** Depois de se ter aquecido uma superfície metálica (como a de uma panela ou de uma frigideira), ela ficou com um padrão de cor idêntico ao de uma mancha de óleo na água. Explique.

**21.74** Os testes químicos de quatro metais A, B, C e D apresentam os seguintes resultados. (a) Apenas B e C reagem com 0,5 *M* HCl para dar $H_2$ gasoso.

(b) Quando B é adicionado a uma solução contendo os íons dos outros metais, são formados A, C e D metálicos.

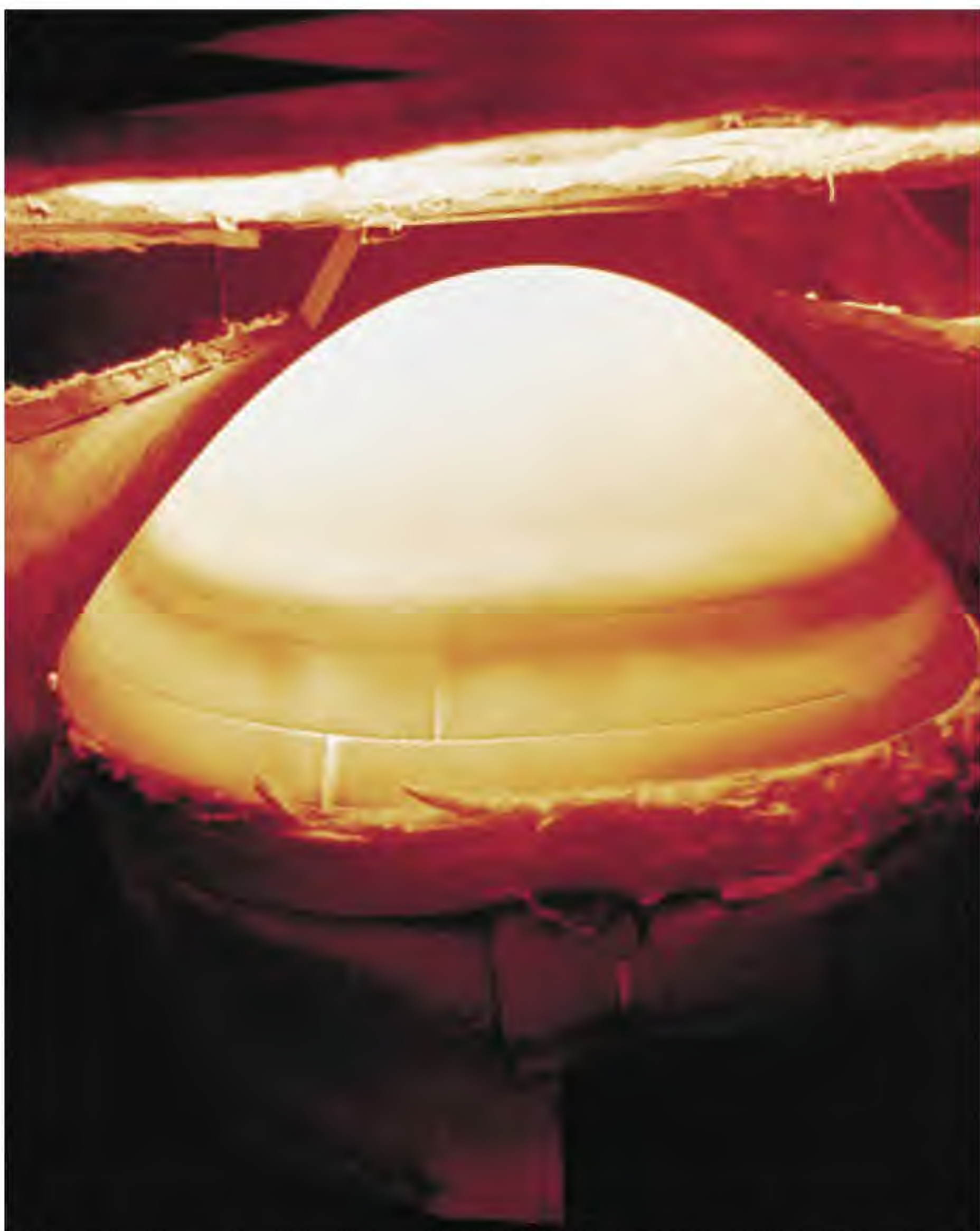
(c) A reage com 6 *M* $HNO_3$, mas D não.

Coloque os metais em ordem crescente da sua capacidade como agentes redutores. Sugira quatro metais que correspondam a estas descrições.

**21.75** A condutividade elétrica do cobre metálico diminui com a temperatura, mas a condutividade de uma solução de $CuSO_4$ aumenta com a temperatura. Explique.

**21.76** Conforme mencionado neste capítulo, o superóxido de potássio ($KO_2$) é uma fonte útil de oxigênio utilizada em equipamentos de respiração. Calcule a pressão à qual o oxigênio gasoso armazenado a 20°C terá a mesma densidade que o oxigênio gasoso formado a partir de $KO_2$. A densidade do $KO_2$ a 20°C é 2,15 $g/cm^3$.

**21.77** Uma amostra de 10,00 g de sódio reage com oxigênio para formar 13,83 g de óxido de sódio ($Na_2O$) e de peróxido de sódio ($Na_2O_2$). Calcule a composição percentual da mistura.

# 22 Elementos não metálicos e seus compostos



O nariz do ônibus espacial é feito de grafite e de carbeto de silício para suportar o tremendo calor gerado quando o veículo entra na atmosfera da Terra.

## Neste capítulo

- Este capítulo começa examinando as propriedades gerais dos não metais. (22.1)
- Veremos que o hidrogênio não tem uma posição única na Tabela Periódica. Vamos acompanhar a preparação do hidrogênio e estudar diferentes tipos de compostos contendo hidrogênio. Analisaremos também a reação de hidrogenação e o papel do hidrogênio na produção de energia. (22.2)
- Em seguida, consideraremos o mundo inorgânico do carbono em termos dos carbetos, dos cianetos, do monóxido de carbono e do dióxido de carbono. (22.3)
- O nitrogênio é o elemento mais abundante da atmosfera. Os seus principais compostos são a amônia, a hidrazina e vários óxidos. O ácido nítrico, um agente oxidante forte, é um importante produto químico industrial. O fósforo é outro elemento importante do Grupo 15, sendo um dos principais componentes dos dentes e dos ossos e dos materiais genéticos, como o ácido desoxirribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA). Os compostos de fósforo incluem hidreto e óxidos. O ácido fosfórico tem muitas aplicações comerciais. (22.4)
- O oxigênio é o elemento mais abundante na crosta terrestre e gera compostos com a maioria dos outros elementos sob a forma de óxidos, peróxidos e superóxidos. A sua forma alotrópica, o ozônio, é um forte agente oxidante. O enxofre, o segundo membro do Grupo 16, também forma muitos compostos com metais e não metais. O ácido sulfúrico é o produto químico industrial mais importante em todo o mundo. (22.5)
- Os halogênios são os mais eletronegativos e mais reativos dos não metais. Estudaremos as preparações, propriedades, reações e aplicações de seus compostos. (22.6)

Dos 118 elementos conhecidos, apenas 25 são elementos não metálicos. Ao contrário dos metais, a química destes elementos é diversa. Apesar do seu número relativamente pequeno, a maior parte dos elementos essenciais nos sistemas biológicos são não metais (H, C, N, P, O, S, Cl e I). Este grupo de elementos não metálicos também inclui os elementos menos reativos – os gases nobres. As propriedades únicas do hidrogênio o separam dos demais elementos da Tabela Periódica. Todo um ramo da química – a química orgânica – baseia-se em compostos de carbono.

Neste capítulo, continuamos o nosso estudo dos elementos com o foco nos não metais. Vamos dar ênfase às propriedades químicas importantes e ao papel dos não metais e de seus compostos nos processos industriais, químicos e biológicos.

## 22.1 Propriedades gerais dos não metais

As propriedades dos não metais são mais variadas do que as dos metais. Alguns dos não metais no estado elementar são gases: o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio, o flúor, o cloro e os gases nobres. Apenas um, o bromo, é líquido. Todos os outros não metais são sólidos à temperatura ambiente. Ao contrário dos metais, os elementos não metálicos são maus condutores de calor e eletricidade e apresentam estados de oxidação positivos e negativos.

Um pequeno grupo de elementos, chamados metaloides* ou semimetais, têm propriedades características tanto dos metais quanto dos não metais. Os semimetais boro, silício, germânio e arsênio são elementos semicondutores (ver Seção 21.3).

Os não metais são mais eletronegativos do que os metais. A eletronegatividade dos elementos aumenta da esquerda para a direita ao longo de qualquer período e de baixo para cima em qualquer grupo da Tabela Periódica (ver Figura 9.5). Com exceção do hidrogênio, os não metais concentram-se no canto superior direito da Tabela Periódica (Figura 22.1). Os compostos formados pela combinação de metais e não metais tendem a ser iônicos, tendo um cátion metálico e um ânion não metálico.

Lembre-se de que não existe uma posição totalmente conveniente para o hidrogênio na Tabela Periódica.

Neste capítulo, discutiremos a química de vários elementos não metálicos comuns e importantes: o hidrogênio, o carbono (Grupo 4); o nitrogênio e o fósforo (Grupo 15); o oxigênio e o enxofre (Grupo 16); e o flúor, o cloro, o bromo e o iodo (Grupo 17).

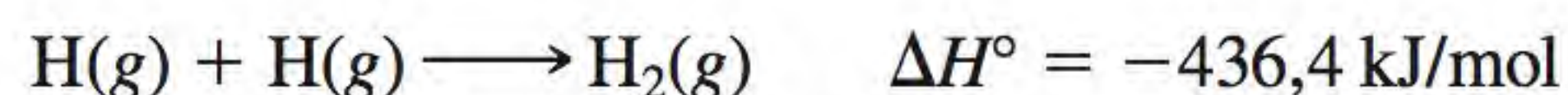
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 **H** | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 **He** |
| 3 **Li** | 4 **Be** | | | | | | | | | | | 5 **B** | 6 **C** | 7 **N** | 8 **O** | 9 **F** | 10 **Ne** |
| 11 **Na** | 12 **Mg** | | | | | | | | | | | 13 **Al** | 14 **Si** | 15 **P** | 16 **S** | 17 **Cl** | 18 **Ar** |
| 19 **K** | 20 **Ca** | 21 **Sc** | 22 **Ti** | 23 **V** | 24 **Cr** | 25 **Mn** | 26 **Fe** | 27 **Co** | 28 **Ni** | 29 **Cu** | 30 **Zn** | 31 **Ga** | 32 **Ge** | 33 **As** | 34 **Se** | 35 **Br** | 36 **Kr** |
| 37 **Rb** | 38 **Sr** | 39 **Y** | 40 **Zr** | 41 **Nb** | 42 **Mo** | 43 **Tc** | 44 **Ru** | 45 **Rh** | 46 **Pd** | 47 **Ag** | 48 **Cd** | 49 **In** | 50 **Sn** | 51 **Sb** | 52 **Te** | 53 **I** | 54 **Xe** |
| 55 **Cs** | 56 **Ba** | 57 **La** | 72 **Hf** | 73 **Ta** | 74 **W** | 75 **Re** | 76 **Os** | 77 **Ir** | 78 **Pt** | 79 **Au** | 80 **Hg** | 81 **Tl** | 82 **Pb** | 83 **Bi** | 84 **Po** | 85 **At** | 86 **Rn** |
| 87 **Fr** | 88 **Ra** | 89 **Ac** | 104 **Rf** | 105 **Db** | 106 **Sg** | 107 **Bh** | 108 **Hs** | 109 **Mt** | 110 **Ds** | 111 **Rg** | 112 **Cn** | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |

**Figura 22.1** Os elementos representativos não metálicos (em azul) e os semimetais (em rosa-escuro).

* N. de T.: Em português é mais comum a designação de semimetais do que metaloides. Ao longo do texto as duas formas serão usadas indistintamente.

## 22.2 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples conhecido – a sua forma atômica mais comum contém apenas um próton e um elétron. Contudo, a forma atômica do hidrogênio existe apenas a temperaturas muito elevadas. Normalmente, o hidrogênio elementar é uma molécula diatômica, o produto de uma reação exotérmica entre átomos de hidrogênio:

$$H(g) + H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H° = -436{,}4 \text{ kJ/mol}$$

O hidrogênio molecular é um gás incolor, inodoro e não tóxico. A 1 atm, o hidrogênio líquido tem um ponto de ebulição de −252,9°C (20,3 K).

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, correspondendo a cerca de 70% de sua massa total. É o décimo elemento mais abundante da crosta da Terra, onde se encontra combinado com outros elementos. Ao contrário de Júpiter e de Saturno, a Terra não tem uma atração gravitacional suficientemente forte para reter as levíssimas moléculas de hidrogênio e, por isso, não se encontra hidrogênio na nossa atmosfera.

O estado fundamental da configuração eletrônica do hidrogênio é $1s^1$. Assemelha-se aos metais alcalinos porque pode ser oxidado convertendo-se no íon $H^+$, que existe em soluções aquosas na forma hidratada. Por outro lado, o hidrogênio assemelha-se aos halogênios pelo fato de formar o ânion monovalente hidreto ($H^-$), que é isoeletrônico com o hélio ($1s^2$). O hidrogênio encontra-se em inúmeros compostos covalentes e também tem a capacidade única de formar ligações de hidrogênio (ver Seção 11.2).

**Geralmente o hidrogênio tem o número de oxidação +1 nos seus compostos, mas nos hidretos iônicos o número de oxidação é −1.**

O hidrogênio gasoso tem um papel importante em processos industriais. Cerca de 95% do hidrogênio produzido é usado cativamente; isto é, é produzido na ou próximo da fábrica onde é usado para processos industriais, como a síntese da amônia. A produção industrial em grande escala é a reação entre o propano (do gás natural e também um produto das refinarias de petróleo) e vapor de água na presença de um catalisador a 900°C:

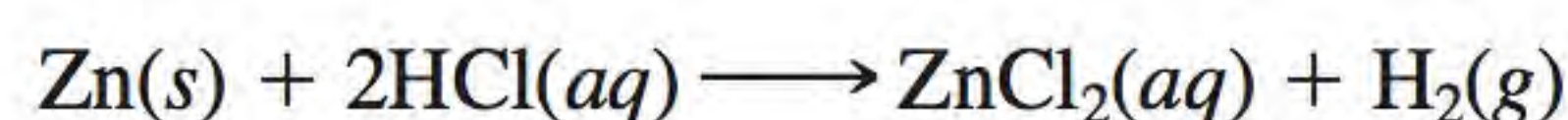
$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow 3CO\,(g) + 7H_2(g)$$

Em outro processo, o vapor de água é passado sobre um leito de carvão em brasa:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

A mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzida nesta reação é conhecida como *gás de água*. Como tanto o CO quanto o $H_2$ entram em combustão com o ar, o gás de água foi usado como combustível durante muitos anos. Mas como o CO é tóxico, o gás de água foi substituído por gases naturais, como o metano e o propano.

É possível preparar pequenas quantidades de hidrogênio de forma conveniente em um laboratório fazendo reagir zinco com ácido clorídrico diluído (Figura 22.2):

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

O hidrogênio também pode ser produzido pela reação entre um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso (Ca ou Ba) e a água (ver Seção 4.4), mas estas reações são demasiado violentas para serem convenientes para a preparação laboratorial do hidrogênio. Pode-se obter hidrogênio muito puro por eletrólise da água, mas este método consome demasiada energia para ser empregado em grande escala.

### Hidretos binários

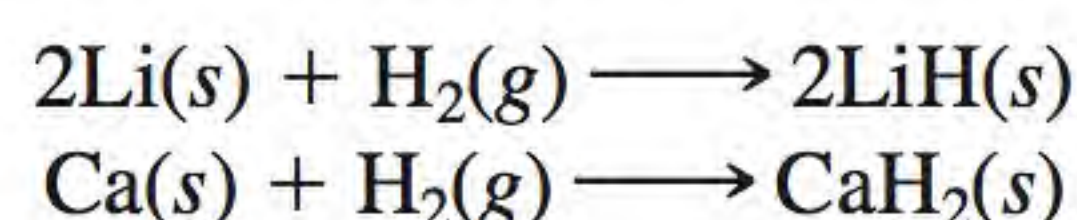
Os *hidretos binários* são compostos que contêm hidrogênio e outro elemento metal ou não metal. Dependendo de sua estrutura e de suas propriedades, estes

Figura 22.2 Aparelho para a produção laboratorial de hidrogênio. O gás é recolhido sobre água, como acontece também com o oxigênio (ver Figura 5.12).

hidretos são divididos em três tipos: (1) hidretos iônicos, (2) hidretos covalentes e (3) hidretos intersticiais.

## Hidretos iônicos

Os *hidretos iônicos* formam-se quando o hidrogênio molecular se combina diretamente com qualquer metal alcalino ou com os metais alcalino-terrosos Ca, Sr ou Ba:

$$2Li(s) + H_2(g) \longrightarrow 2LiH(s)$$
$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s)$$

Todos os hidretos iônicos são sólidos com pontos de fusão elevados, característicos dos compostos iônicos. O ânion destes compostos é o íon hidreto, $H^-$, que é uma base Brønsted muito forte. Ele aceita facilmente um próton de um doador de prótons como a água:

$$H^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow OH^-(aq) + H_2(g)$$

Graças à sua grande reatividade com a água, os hidretos iônicos são frequentemente usados para remover vestígios de água de solventes orgânicos.

## Hidretos covalentes

Nos *hidretos covalentes,* o átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo de outro elemento. Há dois tipos de hidretos covalentes – os que contêm unidades moleculares separadas ou discretas, como $CH_4$ e $NH_3$, e os que têm estruturas poliméricas complexas, como $(BeH_2)_x$ e $(AlH_3)_x$, onde $x$ é um número muito grande.

**Este é um exemplo da relação diagonal entre o Be e o Al (ver p. 350).**

A Figura 22.3 mostra os hidretos binários iônicos e covalentes dos elementos representativos. As propriedades físicas e químicas destes compostos variam de iônicos para covalentes ao longo de um dado período. Considere, por exemplo, os hidretos dos elementos do segundo período: LiH, $BeH_2$, $B_2H_6$, $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$ e HF. O LiH é um composto iônico com um ponto de fusão elevado (680°C). A estrutura do $BeH_2$ (no estado sólido) é polimérica; é um composto covalente. As moléculas $B_2H_6$ e $CH_4$ são apolares. Pelo contrário, $NH_3$, $H_2O$ e HF são moléculas polares em que o átomo de hidrogênio é a extremidade *positiva* da ligação polar. Deste grupo de hidretos ($NH_3$, $H_2O$ e HF), apenas o HF é ácido em água.

À medida que descemos ao longo de um grupo na Figura 22.3, os compostos passam de covalentes a iônicos. No Grupo 2, por exemplo, o $BeH_2$ e o $MgH_2$ são covalentes, mas o $CaH_2$, $SrH_2$ e o $BaH_2$ são iônicos.

Unidades moleculares discretas

Estruturas poliméricas; Compostos covalentes

Compostos iônicos

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LiH | $BeH_2$ | | | | | | | | | | | $B_2H_6$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ | HF | |
| NaH | $MgH_2$ | | | | | | | | | | | $AlH_3$ | $SiH_4$ | $PH_3$ | $H_2S$ | HCl | |
| KH | $CaH_2$ | | | | | | | | | | | $GaH_3$ | $GeH_4$ | $AsH_3$ | $H_2Se$ | HBr | |
| RbH | $SrH_2$ | | | | | | | | | | | $InH_3$ | $SnH_4$ | $SbH_3$ | $H_2Te$ | HI | |
| CsH | $BaH_2$ | | | | | | | | | | | $TlH_3$ | $PbH_4$ | $BiH_3$ | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

**Figura 22.3** Os hidretos binários dos elementos representativos. Nos casos em que o hidrogênio forma mais de um composto com o mesmo elemento, é mostrada apenas a fórmula do hidreto mais simples. As propriedades de muitos dos hidretos dos elementos de transição não estão bem caracterizadas.

## Hidretos intersticiais

O hidrogênio molecular forma vários hidretos com metais de transição. Em alguns destes compostos, a razão dos átomos de hidrogênio para os átomos de metal *não* é constante. Estes compostos são chamados de *hidretos intersticiais.* Por exemplo, dependendo das condições, a fórmula do hidreto de titânio pode variar entre $TiH_{1,8}$ e $TiH_2$.

**Os compostos intersticiais são, por vezes, chamados de compostos não estequiométricos. Repare que eles não obedecem à lei das proporções definidas (ver Seção 2.1).**

Muitos dos hidretos intersticiais têm propriedades metálicas, como a condutividade elétrica. No entanto, sabe-se que o hidrogênio está definitivamente ligado ao metal nestes compostos, embora a natureza exata da ligação muitas vezes não seja clara.

O hidrogênio molecular interage de forma única com o paládio (Pd). O hidrogênio gasoso é prontamente adsorvido na superfície do metal paládio, onde se dissocia em hidrogênio atômico. Os átomos de H "dissolvem-se" então no metal. Por aquecimento e sob pressão de $H_2$ gasoso em um dos lados do metal, estes átomos difundem-se através do metal e recombinam-se para formar hidrogênio molecular que emerge como gás no outro lado. Como nenhum outro gás se comporta deste modo com o paládio, este processo tem sido usado para separar o hidrogênio de outros gases em pequena escala.

## Isótopos do hidrogênio

**O isótopo $^1_1H$ é também chamado de prótio. O hidrogênio é o único elemento cujos isótopos têm nomes diferentes.**

O hidrogênio tem três isótopos: $^1_1H$ (hidrogênio, $^2_1H$ (deutério, símbolo D ) e $^3_1H$ (trítio, símbolo T). As abundâncias naturais dos isótopos estáveis do hidrogênio são: hidrogênio 99,985%; e deutério 0,015%. O trítio é um isótopo radioativo com uma meia-vida de cerca de 12,5 anos.

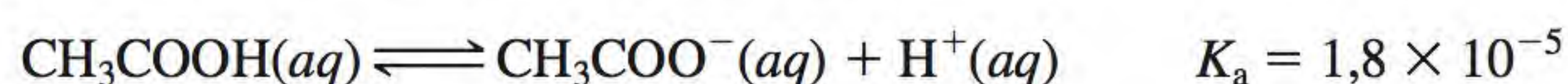
A Tabela 22.1 compara algumas propriedades comuns de $H_2O$ com as de $D_2O$. O óxido de deutério, ou água pesada como é normalmente chamado, é usado em alguns reatores nucleares como refrigerante e moderador de reações nucleares (ver Capítulo 19). O $D_2O$ pode ser separado de $H_2O$ por destilação fracionada porque o $H_2O$ entra em ebulição a uma temperatura inferior, como mostra a Tabela 22.1. Outra técnica para a sua separação é a eletrólise da água. Como o gás $H_2$ se forma cerca de oito vezes mais rapidamente do que o $D_2$ durante a eletrólise, a água que fica na célula eletrolítica torna-se progressivamente

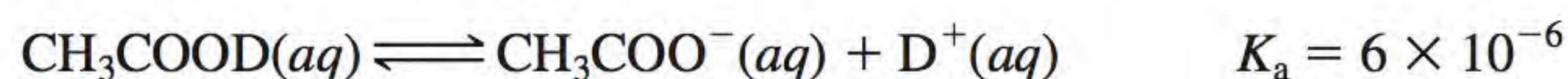
**Tabela 22.1** Propriedades de $H_2O$ e de $D_2O$

| Propriedade | $H_2O$ | $D_2O$ |
|---|---|---|
| Massa molar (g/mol) | 18,02 | 20,03 |
| Ponto de fusão (°C) | 0 | 3,8 |
| Ponto de ebulição (°C) | 100 | 101,4 |
| Densidade a 4°C (g/cm$^3$) | 1,000 | 1,108 |

mais rica em $D_2O$. O Mar Morto, que durante milhares de anos recolheu a água que não tinha outra saída a não ser a evaporação, tem uma razão $[D_2O]/[H_2O]$ superior à da água encontrada em qualquer outro local.

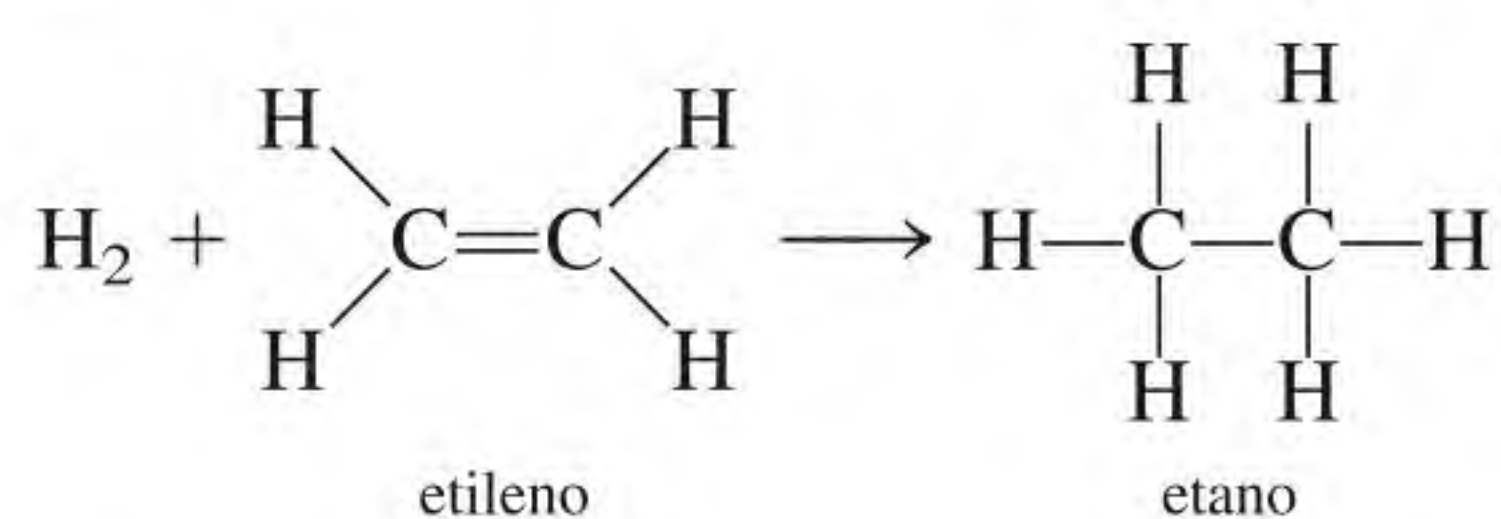
Embora o $D_2O$ se assemelhe quimicamente ao $H_2O$ em quase todos os aspectos, é uma substância tóxica. A razão é que o deutério é mais pesado do que o hidrogênio; assim, os seus compostos muitas vezes reagem mais lentamente do que os do isótopo mais leve. O consumo regular de $D_2O$ em vez de $H_2O$ poderia ser fatal devido à menor velocidade de transferência de $D^+$ comparada com a de $H^+$ nas reações ácido-base envolvidas na catálise enzimática. Este *efeito isotópico cinético* manifesta-se também nas constantes de ionização ácidas. Por exemplo, a constante de ionização do ácido acético

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

é cerca de três vezes maior do que a do ácido acético deuterado:

$$CH_3COOD(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + D^+(aq) \qquad K_a = 6 \times 10^{-6}$$

## Hidrogenação

A ***hidrogenação*** *é a adição de hidrogênio a compostos com ligações múltiplas, especialmente ligações C═C e C≡C.* Uma reação de hidrogenação simples é a conversão de etileno em etano:

$$H_2 + \underset{\text{etileno}}{H_2C{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{etano}}{H_3C{-}CH_3}$$

Catalisador de platina sobre alumina ($Al_2O_3$) usado na hidrogenação.

Esta reação é bastante lenta em condições normais, mas a velocidade pode ser aumentada pela presença de um catalisador, como níquel ou platina. Tal como no processo Haber de síntese da amônia (ver Seção 13.6), a função principal do catalisador é enfraquecer a ligação H—H e facilitar a reação.

A hidrogenação é um processo importante na indústria alimentícia. Os óleos vegetais têm um valor nutricional considerável, mas alguns óleos têm de ser hidrogenados antes de podermos utilizá-los devido ao seu sabor desagradável e às suas estruturas moleculares não apropriadas (isto é, há demasiadas ligações C═C). Por exposição ao ar, estas moléculas *polinsaturadas* (isto é, moléculas com muitas ligações C═C) sofrem oxidação resultando em produtos de sabor desagradável (diz-se que o óleo oxidado é rançoso). No processo de hidrogenação, adiciona-se uma pequena quantidade de níquel (cerca de 0,1% em massa) ao óleo e a mistura é exposta ao hidrogênio à temperatura e pressão elevadas. Depois, o níquel é removido por filtração. A hidrogenação reduz o número de duplas ligações na molécula, mas não as elimina totalmente. Se todas as duplas ligações forem eliminadas, o óleo torna-se duro e quebradiço. Em condições controladas, é possível preparar margarina e óleos de cozinha por hidrogenação de óleos vegetais extraídos da semente do algodão, do milho e da soja.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Hidrogênio metálico

Há muito que os cientistas se interessam em saber como substâncias não metálicas, incluindo o hidrogênio, se comportam sob pressões extremamente elevadas. Prevê-se que quando os átomos ou as moléculas são comprimidas, os seus elétrons ligantes tornam-se deslocalizados, produzindo um estado metálico. Em 1996, os físicos do Lawrence Livermore Laboratory usaram uma pistola com cerca de 18 metros de comprimento para gerar uma compressão de choque em uma camada fina (0,5 mm) de hidrogênio líquido. Por um instante, a pressões entre 0,9 e 1,4 milhão de atm, eles mediram a condutividade elétrica da amostra de hidrogênio e verificaram que era comparável com a do metal césio a 2000 K. (A temperatura da amostra de hidrogênio subiu devido à compressão, embora ele tenha se mantido na forma molecular.) Como a pressão diminuiu rapidamente, o estado metálico do hidrogênio desapareceu.

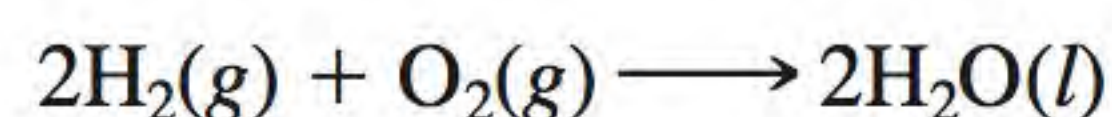
A experiência de Livermore sugeriu que o hidrogênio metálico, caso seja possível mantê-lo em um estado estável, funciona como um supercondutor à temperatura ambiente. O fato de o hidrogênio se tornar metálico a pressões inferiores às anteriormente previstas também permitiu uma nova perspectiva da ciência planetária. Durante muitos anos o intenso campo magnético do planeta Júpiter, que é cerca de 20 vezes superior ao da Terra, intrigou os cientistas. O campo magnético de um planeta resulta do movimento de convexão de um fluido condutor no seu interior. (Por exemplo, o campo magnético da Terra é devido ao movimento de ferro líquido produzido pelo calor no seu interior.) Júpiter é composto por uma camada exterior de hidrogênio molecular não metálico que transforma continuamente o hidrogênio no interior em hidrogênio metálico fluido. Acredita-se agora que esta camada metálica se encontra mais próxima da superfície (porque a pressão necessária para converter o hidrogênio molecular em hidrogênio metálico não é tão alta como se pensava), o que explicaria o campo magnético incrivelmente intenso de Júpiter.



Composição interior de Júpiter.

## Economia do hidrogênio

As reservas de combustíveis fósseis do mundo são gastas a uma velocidade assustadora. Confrontados com este dilema, os cientistas esforçaram-se para desenvolver um método de obter hidrogênio como uma fonte de energia alternativa. O hidrogênio poderia substituir a gasolina para mover os automóveis (depois de alterações consideráveis no motor, é claro) ou ser usado com o oxigênio em células a combustível para produzir eletricidade (ver p. 837). Neste caso, a grande vantagem da utilização do hidrogênio é a obtenção de reações essencialmente livres de poluentes; o produto final formado em um motor movido a hidrogênio ou em uma célula a combustível seria água, como na combustão de hidrogênio em ar:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

É claro que o sucesso de uma economia baseada no hidrogênio depende do custo de produção do hidrogênio e da facilidade de armazenagem.

Embora a eletrólise da água consuma demasiada energia para uma aplicação em grande escala, se os cientistas conseguirem arranjar um método mais prático de "quebrar" as moléculas de água, poderemos obter grandes quantidades de hidrogênio a partir da água do mar. Esta abordagem encontra-se atualmente em fase inicial de desenvolvimento e usaria energia solar. Neste esquema, um catalisador (uma molécula complexa contendo um ou mais átomos de metais

O volume total da água dos oceanos é cerca de $1 \times 10^{21}$ L. Assim, o oceano contém um fornecimento quase inesgotável de hidrogênio.

de transição, como o rutênio) absorve um fóton da radiação solar ficando energeticamente excitado. Neste estado excitado, o catalisador é capaz de reduzir a água a hidrogênio molecular.

Alguns dos hidretos intersticiais de que falamos seriam compostos de armazenagem de hidrogênio convenientes. As reações de formação destes hidretos são geralmente reversíveis e, portanto, pode-se obter o hidrogênio simplesmente reduzindo a pressão de hidrogênio sobre o metal. As vantagens da utilização dos hidretos intersticiais são: (1) muitos metais têm uma grande capacidade de absorver hidrogênio – por vezes até o número de átomos de hidrogênio é o triplo dos átomos do metal; e (2) como estes hidretos são sólidos, podem ser armazenados e transportados mais facilmente do que os gases ou os líquidos.

O texto *Química em Ação* na página 964 descreve o que acontece ao hidrogênio sob pressão.

## 22.3 Carbono

O ciclo do carbono é discutido na p. 914.

Embora constitua apenas cerca de 0,09% em massa da crosta da Terra, o carbono é um elemento essencial da matéria viva. Ele encontra-se livre na forma de diamante e de grafite (ver Figura 8.17) e também é um componente do gás natural, do petróleo e do carvão. (O carvão é um sólido natural castanho escuro, quase preto, usado como combustível; é formado por plantas fossilizadas e consiste em carbono amorfo com vários compostos orgânicos e alguns inorgânicos.) O carbono combina-se com o oxigênio para formar dióxido de carbono na atmosfera e ocorre como carbonato no calcário e no giz.

As estruturas do diamante e da grafite são mostradas na Figura 11.28.

O diamante e a grafite são alótropos do carbono. A Figura 22.4 mostra o diagrama de fases do carbono. Embora a grafite seja a forma estável do carbono a 1 atm e a 25°C, os possuidores de joias com diamantes não precisam se preocupar, pois a velocidade do processo espontâneo

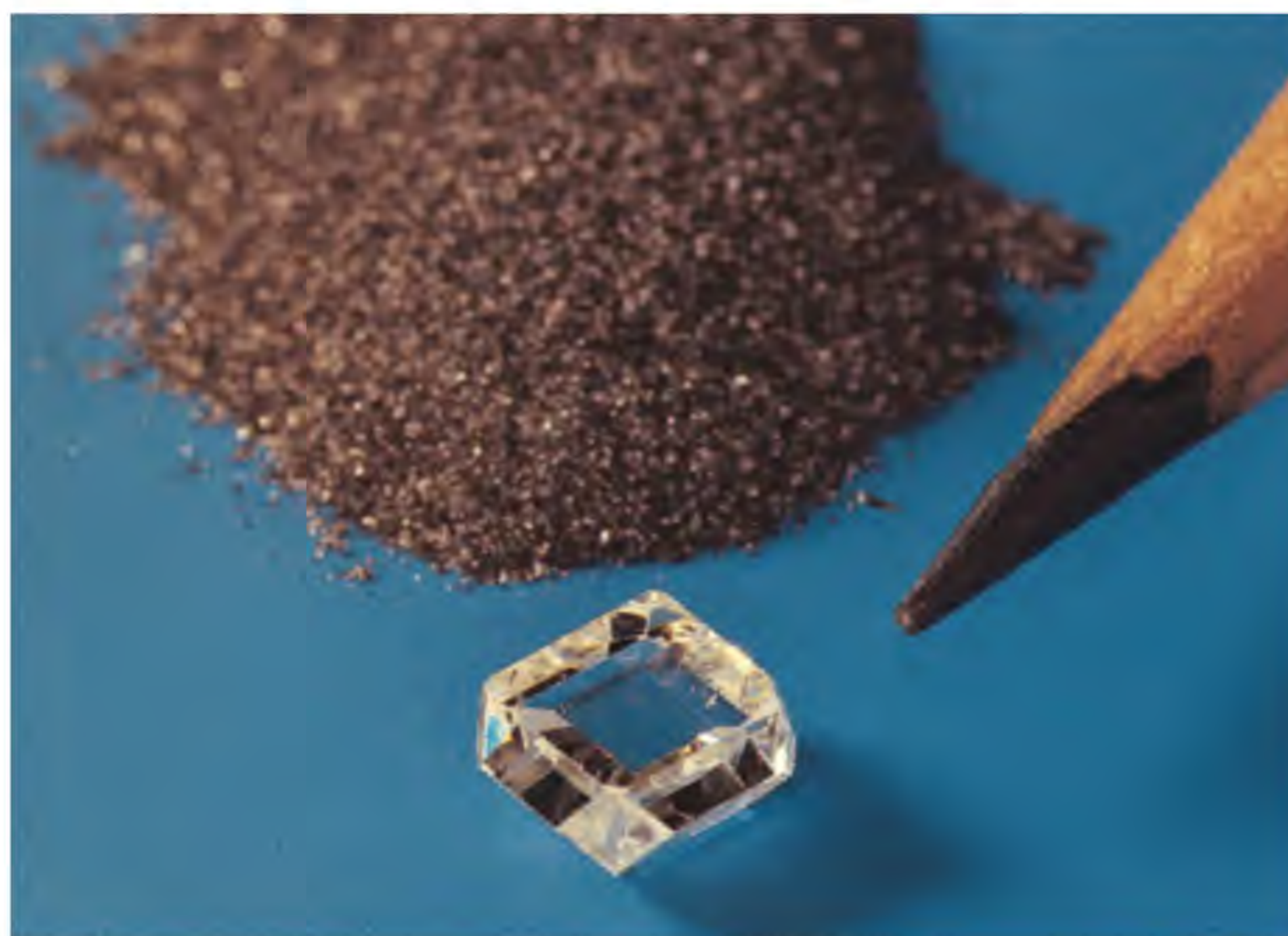
$$\text{C(diamante)} \longrightarrow \text{C(grafite)} \qquad \Delta G° = -2{,}87 \text{ kJ/mol}$$

é extremamente baixa. Milhões de anos podem decorrer antes de um diamante se converter em grafite.

É possível fazer diamante sintético a partir de grafite aplicando pressões e temperaturas muito elevadas. A Figura 22.5 mostra um diamante sintético e o material de partida, grafite. Os diamantes sintéticos geralmente não têm as propriedades ópticas dos diamantes naturais. Contudo, são úteis como abrasivos e no corte de concreto e de muitas outras substâncias duras, incluindo metais e ligas. As aplicações da grafite estão descritas na página 492.

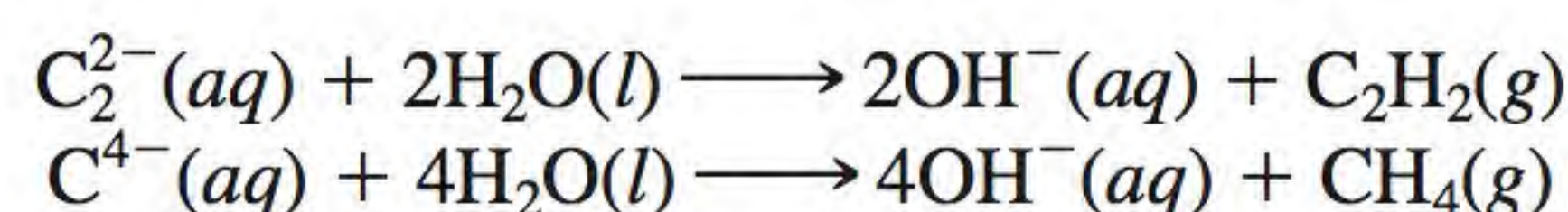
O carbono tem a capacidade única de formar longas cadeias (consistindo em mais de 50 átomos de C) e anéis com cinco ou seis membros. Este fenômeno é chamado ***catenação**, a ligação entre átomos iguais.* A versatilidade do carbono é

**Figura 22.4** Diagrama de fases do carbono. Repare que, em condições atmosféricas, a grafite é a forma estável do carbono.

Figura 22.5 Um diamante sintético e o material de partida, a grafite.

responsável por milhões de compostos orgânicos (constituídos por carbono e hidrogênio e outros elementos, como o oxigênio, o nitrogênio e os halogênios) que se encontram na Terra. A química dos compostos orgânicos é discutida no Capítulo 24.

## Carbetos e cianetos

*O carbono combina-se com metais para formar compostos iônicos* chamados ***carbetos***, como $CaC_2$ e $Be_2C$, nos quais o carbono está na forma dos íons $C_2^{2-}$ ou $C^{4-}$. Estes íons são bases de Brønsted fortes e reagem com a água da seguinte maneira:

$$C_2^{2-}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) + C_2H_2(g)$$
$$C^{4-}(aq) + 4H_2O(l) \longrightarrow 4OH^-(aq) + CH_4(g)$$

O carbono também forma um composto covalente com o silício. O carbeto de silício, SiC, chama-se *carborundo* e é preparado da seguinte maneira:

$$SiO_2(s) + 3C(s) \longrightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$

O carborundo também se forma ao aquecer silício com carbono a 1500°C. O carborundo é quase tão duro como o diamante e tem a sua estrutura: cada átomo de carbono está tetraedricamente ligado a quatro átomos de silício, e vice-versa. Ele é usado essencialmente para cortar, moer e polir metais e vidros.

Outra classe importante de compostos de carbono, os ***cianetos***, *contêm o grupo aniônico* $:C{\equiv}N:^-$. Os íons cianeto são extremamente tóxicos porque se ligam quase irreversivelmente ao íon Fe(III) da citocromo oxidase, uma enzima-chave nos processos metabólicos. O cianeto de hidrogênio, que tem o cheiro de amêndoas amargas, é ainda mais perigoso devido à sua volatilidade (p.e. 26°C). Bastam alguns décimos percentuais de HCN em volume no ar para provocar a morte em minutos. O cianeto de hidrogênio pode ser preparado tratando o cianeto de sódio ou o cianeto de potássio com ácido:

O HCN é o gás usado nas câmaras de execução a gás.

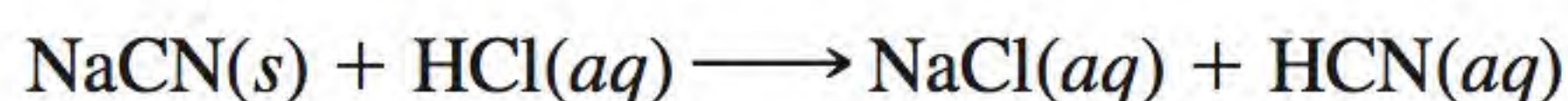
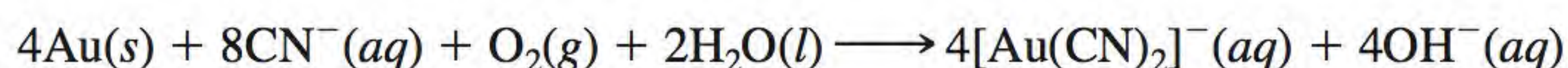
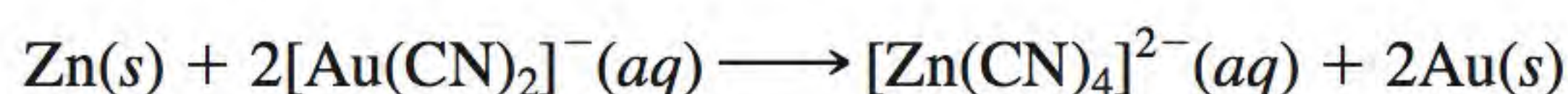
$$NaCN(s) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + HCN(aq)$$

Como o HCN (em solução, chamado ácido cianídrico) é um ácido muito fraco ($K_a = 4{,}9 \times 10^{-10}$), a maior parte do HCN produzido nesta reação está na forma não ionizada e sai da solução na forma de cianeto de hidrogênio gasoso. Por esta razão, nunca se deve misturar ácidos com cianetos de metais em laboratório sem ventilação adequada.

**Figura 22.6** Lago de cianeto para a extração do ouro de um minério de metal.

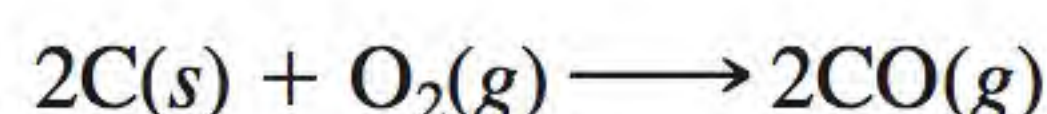
Os íons cianeto são usados na extração do ouro e da prata. Embora estes metais se encontrem na natureza normalmente na forma não combinada, eles podem estar presentes em minérios de outros metais em concentrações relativamente pequenas e são mais difíceis de extrair. Em um processo típico, o minério triturado é tratado com uma solução aquosa de cianeto na presença de ar para dissolver o ouro formando um íon complexo solúvel $[Au(CN)_2]^-$:

$$4Au(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

O íon complexo $[Au(CN)_2]^-$ (junto com algum cátion, como $Na^+$) é separado de outros materiais insolúveis por filtração e tratado com um metal eletropositivo, como o zinco, para recuperar o ouro:

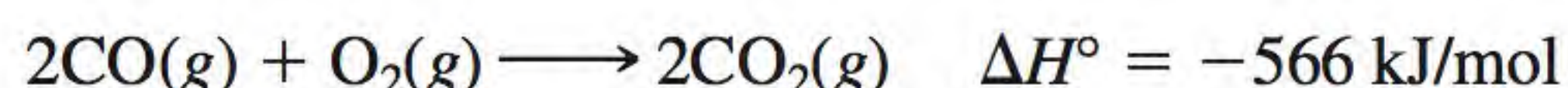
$$Zn(s) + 2[Au(CN)_2]^-(aq) \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2Au(s)$$

A Figura 22.6 mostra uma vista aérea de um lago de cianeto usado na extração de ouro.

## Óxidos de carbono

Dos vários óxidos de carbono, os mais importantes são o monóxido de carbono, CO, e o dióxido de carbono, $CO_2$. O monóxido de carbono é um gás incolor e inodoro formado pela combustão incompleta do carbono ou de compostos contendo carbono:

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$

O monóxido de carbono é usado em processos metalúrgicos para a extração do níquel (ver p. 939), na síntese orgânica e na produção de hidrocarbonetos combustíveis com hidrogênio. Ele é produzido industrialmente passando vapor de água sobre carvão quente. O monóxido de carbono entra em combustão prontamente com o oxigênio para formar dióxido de carbono:

O papel do CO como poluente do ar em locais fechados é discutido na página 926.

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H° = -566 \text{ kJ/mol}$$

O monóxido de carbono não é um óxido ácido (distingue-se do dióxido de carbono neste aspecto) e é apenas ligeiramente solúvel em água.

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro. Ao contrário do monóxido de carbono, o $CO_2$ é atóxico e um óxido ácido (ver p. 705). O dióxido de carbono é usado em bebidas, em extintores de incêndio e na fabricação de fermento, $NaHCO_3$, e soda, $Na_2CO_3$. O dióxido de carbono sólido, chamado de *gelo seco*, é usado como refrigerante (ver a Figura 11.42).

O dióxido de carbono é um gás-estufa primário (ver p. 914).

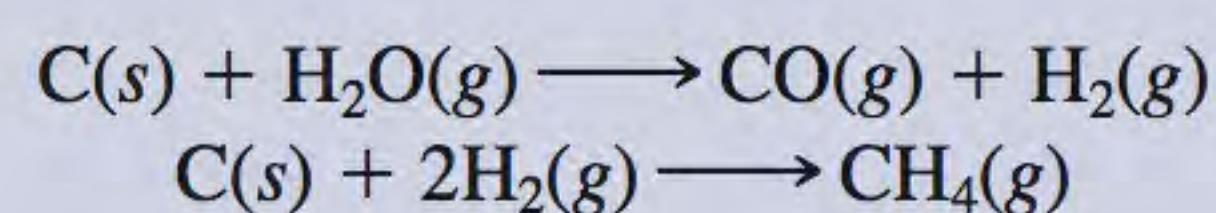
QUÍMICA EM AÇÃO

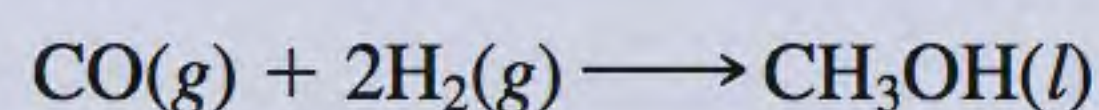
## Gás de síntese a partir do carvão

Nossa sociedade tecnológica depende de uma reserva de energia abundante. Embora os Estados Unidos representem apenas 5% da população mundial, consomem cerca de 20% da energia do mundo! Atualmente, as duas maiores fontes de energia são a fissão nuclear e os combustíveis fósseis (discutidos nos Capítulos 19 e 24, respectivamente). O carvão, o petróleo e o gás natural (essencialmente metano) são chamados combustíveis fósseis porque são o produto final da decomposição de plantas e de animais durante dezenas ou centenas de milhões de anos. O petróleo e o gás natural queimam de forma menos poluente e são mais eficientes do que o carvão, sendo preferidos na maior parte dos casos. Contudo, as reservas de petróleo e de gás natural estão se esgotando a uma velocidade alarmante e, por isso, investigam-se formas de tornar o carvão uma fonte de energia mais versátil.

O carvão consiste em muitos compostos de carbono de elevada massa molar, que também contêm oxigênio, hidrogênio e pequenas quantidades de nitrogênio e de enxofre. O carvão constitui cerca de 90% das reservas de combustíveis fósseis do mundo. Durante séculos o carvão foi usado como combustível tanto em nível doméstico quanto na indústria. Contudo, a extração subterrânea do carvão é cara e perigosa e a extração a céu aberto (isto é, a extração de um filão após remoção da terra e das rochas sobrejacentes) é muito prejudicial ao ambiente. Outro problema, associado à combustão do carvão é a formação de dióxido de enxofre ($SO_2$) a partir dos compostos que contêm enxofre. Este processo conduz à formação da "chuva ácida" discutida na página 918.

Um dos métodos mais promissores de tornar o carvão um combustível mais eficiente e mais limpo envolve a conversão do carvão em uma forma gasosa, chamada de *singás* (para "gás de síntese"). Este processo é a *gaseificação do carvão*. Na presença de vapor de água e de ar muito quente, o carvão decompõe-se e reage de acordo com o seguinte esquema simplificado:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$
$$C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

A primeira reação produz os gases hidrogênio e monóxido de carbono e outros produtos secundários úteis. Em condições convenientes, o CO e o $H_2$ combinam-se para formar metanol:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

O metanol tem muitas aplicações, por exemplo, como solvente e como matéria-prima para os plásticos. O singás é mais fácil de armazenar e de transportar do que o carvão. Além disso, não é uma fonte de poluição atmosférica, pois o enxofre é removido no processo de gaseificação.

Extração subterrânea de carvão.

## 22.4 Nitrogênio e fósforo

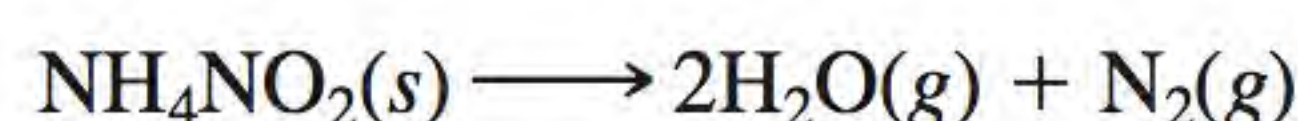
### Nitrogênio

Cerca de 78% em volume do ar é nitrogênio. As fontes minerais de nitrogênio mais importantes são o salitre ($KNO_3$) e o salitre do Chile ($NaNO_3$). O nitrogênio é um elemento essencial da vida: é um componente das proteínas e dos ácidos nucleicos.

O ciclo do nitrogênio é discutido na página 903.

O nitrogênio molecular é obtido por destilação fracionada do ar (os pontos de ebulição do nitrogênio líquido e do oxigênio líquido são −196°C e −183°C, respectivamente). Em laboratório, pode-se preparar nitrogênio puro por decomposição térmica do nitrito de amônio:

O nitrogênio molecular entra em ebulição antes do oxigênio durante a destilação fracionada do ar líquido.

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

A molécula $N_2$ contém uma ligação tripla e é muito estável no que diz respeito à dissociação em átomos. Contudo, o nitrogênio forma muitos compostos com o hidrogênio e o oxigênio nos quais o número de oxidação do nitrogênio varia de −3 a +5 (Tabela 22.2). A maioria dos compostos de nitrogênio é covalente; no entanto, quando aquecido com certos metais, o nitrogênio forma nitretos iônicos contendo o íon $N^{3-}$:

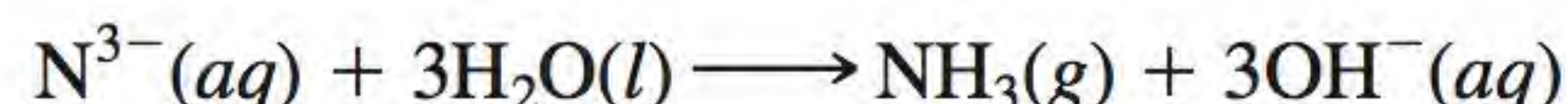
$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

**Tabela 22.2** Compostos comuns do nitrogênio

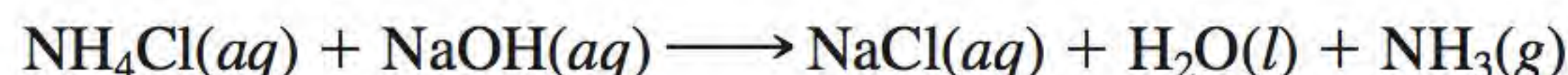
| Número de oxidação | Composto | Fórmula | Estrutura |
|---|---|---|---|
| −3 | Amônia | $NH_3$ | H—N̈—H, com H ligado ao N |
| −2 | Hidrazina | $N_2H_4$ | H—N̈—N̈—H, com H ligado a cada N |
| −1 | Hidroxilamina | $NH_2OH$ | H—N̈—Ö—H, com H ligado ao N |
| 0 | Nitrogênio* (dinitrogênio) | $N_2$ | :N≡N: |
| +1 | Óxido nitroso (monóxido de dinitrogênio) | $N_2O$ | :N≡N—Ö: |
| +2 | Óxido nítrico (monóxido de nitrogênio) | NO | :Ṅ=Ö |
| +3 | Ácido nitroso | $HNO_2$ | Ö=N̈—Ö—H |
| +4 | Dióxido de nitrogênio | $NO_2$ | :Ö—Ṅ=Ö |
| +5 | Ácido nítrico | $HNO_3$ | Ö=N—Ö—H, com :Ö: ligado ao N |

* Incluímos o elemento como referência.

O íon nitreto é uma base de Brønsted forte e reage com a água produzindo amônia e íons hidróxido:

$$N^{3-}(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow NH_3(g) + 3OH^-(aq)$$

## Amônia

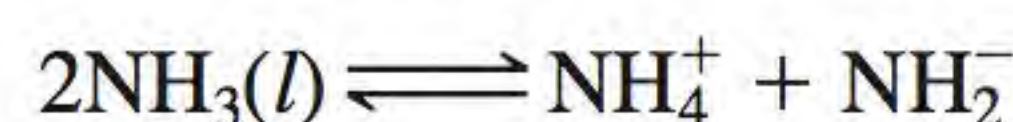
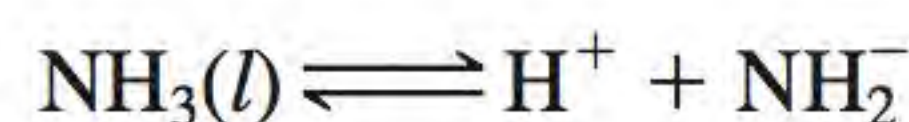
A amônia é um dos compostos de nitrogênio mais conhecidos. Ela é preparada industrialmente a partir do nitrogênio e do hidrogênio pelo processo Haber (ver a Seção 13.6 e a p. 603). Em laboratório, é possível prepará-la ao tratar cloreto de amônio com hidróxido de sódio:

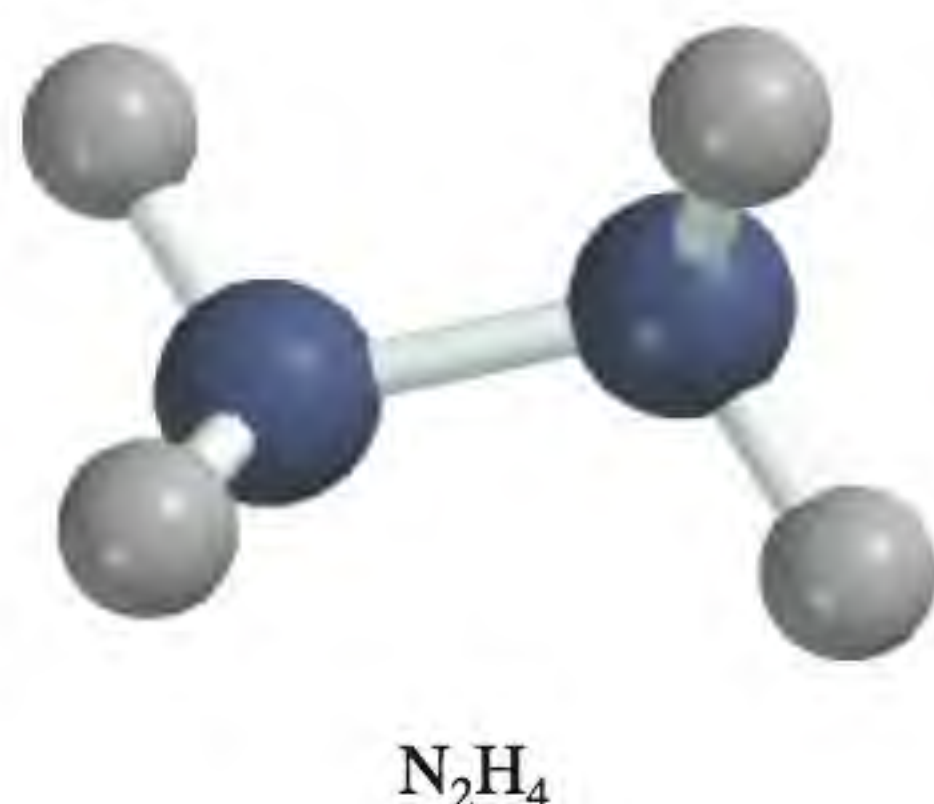
$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

A amônia é um gás incolor (p.e. −33,4°C) com um cheiro forte. Cerca de três quartos da amônia produzida anualmente nos Estados Unidos (cerca de 18 milhões de toneladas em 2010) são usados em fertilizantes.

A amônia líquida, tal como a água, sofre autoionização:

$$2NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

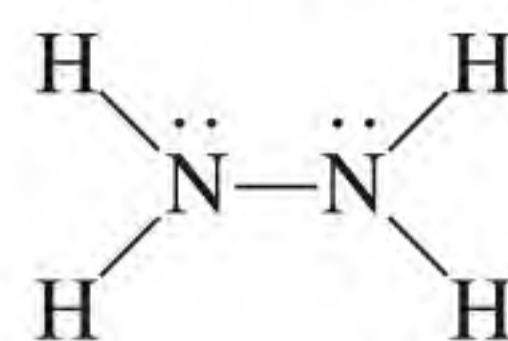
ou simplesmente

$$NH_3(l) \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

O íon amideto é uma base de Brønsted forte e não existe em água.

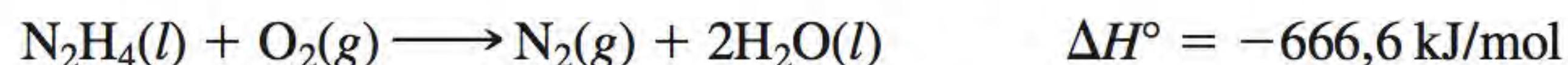
onde $NH_2^-$ é chamado de *íon amideto*. Repare que tanto o $H^+$ quanto o $NH_2^-$ estão solvatados com moléculas de $NH_3$. (Eis um exemplo de uma interação íon-dipolo.) A −50°C, o produto $[H^+][NH_2^-]$ é cerca de $1 \times 10^{-33}$, consideravelmente menor do que $1 \times 10^{-14}$ para a água a 25°C. Apesar disso, a amônia líquida é um solvente conveniente para muitos eletrólitos, especialmente quando é necessário um meio mais básico ou se os solutos reagem com a água. Na Seção 21.5 discutiu-se a capacidade da amônia líquida de dissolver os metais alcalinos.

## Hidrazina

Outro hidreto de nitrogênio importante é a hidrazina:

```
H         H
 \ ..  .. /
  N — N
 /        \
H          H
```

$N_2H_4$

Cada átomo de nitrogênio tem hibridização $sp^3$. A hidrazina, um líquido incolor com um cheiro semelhante ao da amônia, funde a 2°C e entra em ebulição a 114°C.

A hidrazina é uma base que pode ser protonada para dar os íons $N_2H_5^+$ e $N_2H_6^{2+}$. Como agente redutor, ela pode reduzir $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$, $MnO_4^-$ a $Mn^{2+}$ e $I_2$ a $I^-$. A sua reação com o oxigênio é fortemente exotérmica:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -666{,}6 \text{ kJ/mol}$$

A hidrazina e o seu derivado metil-hidrazina, $N_2H_3(CH_3)$, junto com o oxidante tetróxido de dinitrogênio ($N_2O_4$), são usados como combustível de foguetes. A hidrazina também tem um papel importante na síntese de polímeros e na fabricação de pesticidas.

## Óxidos e oxiácidos de nitrogênio

Há muitos óxidos de nitrogênio, mas os três principais são o óxido nitroso, o óxido nítrico e o dióxido de nitrogênio.

O óxido nitroso, $N_2O$, é um gás incolor com cheiro agradável e sabor doce, preparado ao aquecer nitrato de amônio a cerca de 270°C:

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

O óxido nitroso assemelha-se ao oxigênio molecular pois sustenta as combustões, já que se decompõe em nitrogênio e oxigênio molecular quando aquecido:

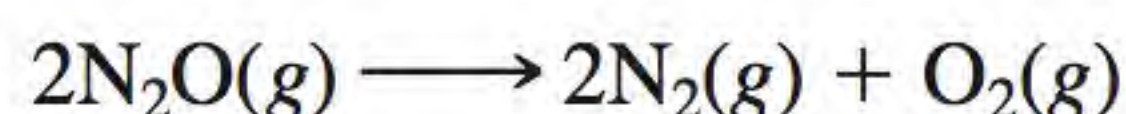
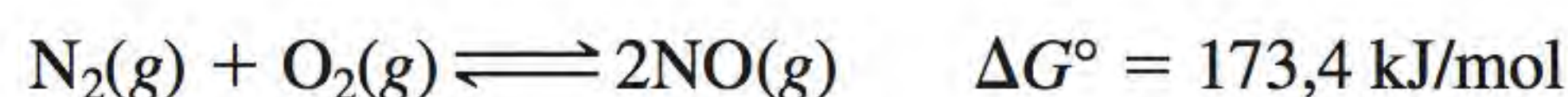
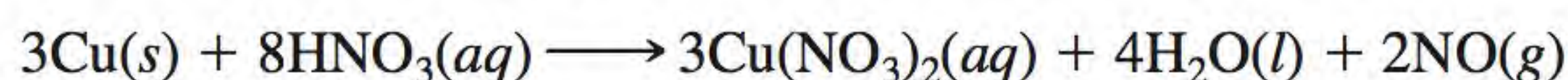
$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

É principalmente usado como anestésico pelos dentistas e em pequenas cirurgias. O óxido nitroso também é chamado de "gás hilariante", pois a pessoa ao inalar o gás fica um pouco "tonta". Até a presente data não existe qualquer explicação satisfatória para essa ação fisiológica pouco comum. O óxido nitroso também é usado como propelente em latas de spray de chantili, devido à sua elevada solubilidade nessa mistura constituída de creme de leite e outras substâncias.

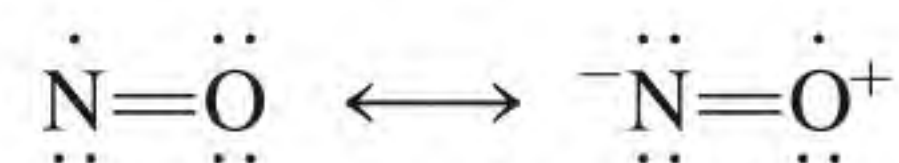
**Figura 22.7** Produção do gás $NO_2$ quando o cobre reage com o ácido nítrico concentrado.

O óxido nítrico, NO, é um gás incolor. A reação do nitrogênio com o oxigênio na atmosfera

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta G° = 173{,}4 \text{ kJ/mol}$$

é uma forma de fixar o nitrogênio (ver p. 903). A constante de equilíbrio para esta reação é muito baixa à temperatura ambiente: $K_P$ é apenas $4{,}0 \times 10^{-31}$ a 25°C e, portanto, a quantidade de NO formada à essa temperatura é muito pequena. Contudo, a constante de equilíbrio aumenta rapidamente com a temperatura, por exemplo, no funcionamento de um motor de automóvel. Formam-se quantidades apreciáveis de óxido nítrico na atmosfera pela ação dos relâmpagos. Em laboratório, pode-se preparar o gás por redução do ácido nítrico diluído com cobre:

De acordo com o Princípio de Le Châtelier, a reação direta endotérmica é favorecida pelo aquecimento.

$$3Cu(s) + 8HNO_3(aq) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 4H_2O(l) + 2NO(g)$$

A molécula de óxido nítrico é paramagnética, contendo um elétron desemparelhado, e pode ser representada pelas seguintes estruturas de ressonância:

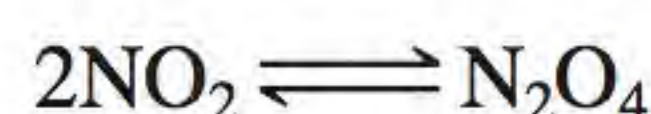
$$\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \longleftrightarrow {}^{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}=\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{}^{+}$$

Como referimos no Capítulo 9, esta molécula não obedece à regra do octeto. As propriedades do óxido nítrico são discutidas na página 399.

Ao contrário do óxido nitroso e do óxido nítrico, o dióxido de nitrogênio é um gás amarelo-acastanhado altamente tóxico com um cheiro sufocante. Em laboratório obtém-se o dióxido de nitrogênio pela ação do ácido nítrico concentrado sobre o cobre (Figura 22.7):

O papel do $NO_2$ na formação do *smog* é discutido na página 922.

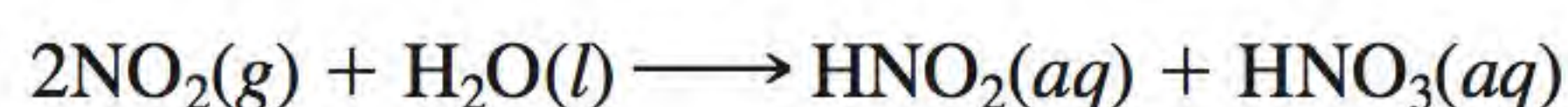
$$Cu(s) + 4HNO_3(aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2H_2O\,(l) + 2NO_2(g)$$

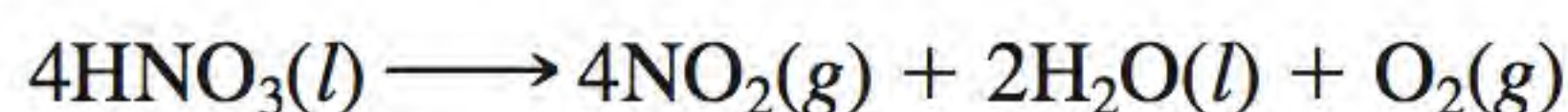
O dióxido de nitrogênio é paramagnético e tem uma grande tendência a dimerizar em tetróxido de dinitrogênio, que é uma molécula diamagnética:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

A reação dá-se tanto em fase gasosa quanto em fase líquida.

O dióxido de nitrogênio é um óxido ácido; reage prontamente com água fria para dar o ácido nitroso, $HNO_2$, e o ácido nítrico:

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(aq) + HNO_3(aq)$$

Nem o $N_2O$ nem o NO reagem com água.

Esta é uma reação de desproporcionamento (ver p. 142) na qual o número de oxidação do nitrogênio varia de +4 (no $NO_2$) para +3 (no $HNO_2$) e +5 (no $HNO_3$). Repare que esta reação é muito diferente da reação entre o $CO_2$ e $H_2O$, em que se forma apenas um ácido (ácido carbônico).

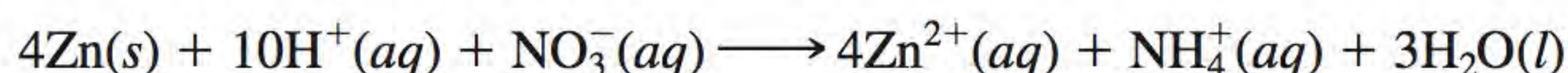
O ácido nítrico é um dos ácidos inorgânicos mais importantes. É um líquido (p.e. 82,6°C), mas não existe como um líquido puro porque se decompõe parcialmente de forma espontânea de acordo com:

Com o tempo, uma solução concentrada de ácido nítrico fica ligeiramente amarelada devido à formação de $NO_2$.

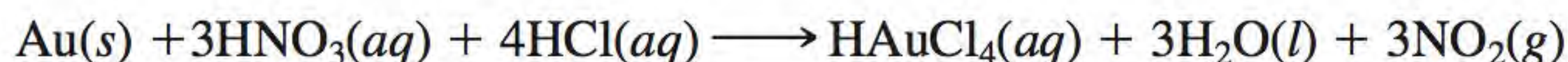
$$4HNO_3(l) \longrightarrow 4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g)$$

O principal método industrial de produção de ácido nítrico é o processo Ostwald, discutido na Seção 13.6. O ácido nítrico concentrado usado em laboratório possui 68% de $NH_4^+$ $HNO_3$ em massa (densidade 1,42 g/cm$^3$), o que corresponde a uma solução 15,7 *M*.

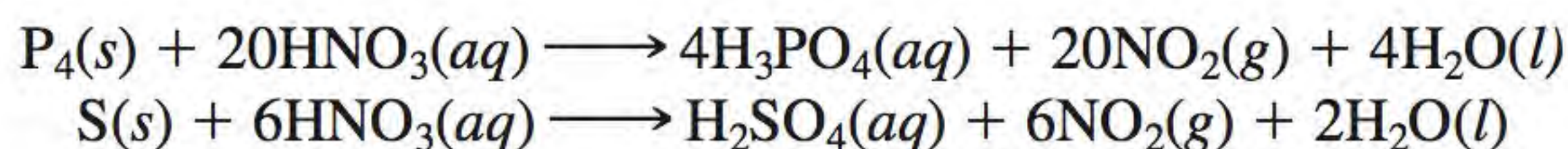
O ácido nítrico é um agente oxidante poderoso. O número de oxidação do N no $HNO_3$ é +5. Os produtos mais comuns da redução do ácido nítrico são o $NO_2$ (número de oxidação do N = +4), o NO (número de oxidação do N = +2) e o $NH_4^+$ (número de oxidação do N = −3). O ácido nítrico pode oxidar os metais que ficam abaixo ou acima do hidrogênio na série de atividade (ver Figura 4.16). Por exemplo, o cobre é oxidado pelo ácido nítrico concentrado, como já vimos.

Na presença de um redutor forte, como o zinco metálico, o ácido nítrico pode ser reduzido ao íon amônio:

$$4Zn(s) + 10H^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow 4Zn^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + 3H_2O(l)$$

O ácido nítrico concentrado não oxida o ouro. Contudo, quando misturado com ácido clorídrico concentrado em uma razão de 1:3 em volume (uma parte de $HNO_3$ para três partes de HCl), a solução resultante, chamada de *água-régia*, pode oxidar o ouro, como segue:

$$Au(s) + 3HNO_3(aq) + 4HCl(aq) \longrightarrow HAuCl_4(aq) + 3H_2O(l) + 3NO_2(g)$$

A oxidação do ouro é facilitada pela capacidade complexante do íon $Cl^-$ (para formar o íon $AuCl_4^-$)

O ácido nítrico concentrado também oxida vários não metais aos seus respectivos oxiácidos:

$$P_4(s) + 20HNO_3(aq) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq) + 20NO_2(g) + 4H_2O(l)$$
$$S(s) + 6HNO_3(aq) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + 6NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

O ácido nítrico é usado na fabricação de fertilizantes, corantes, medicamentos e explosivos. O texto *Química em Ação* na página 976 descreve um fertilizante que contém nitrogênio e pode ser altamente explosivo.

## Fósforo

Tal como o nitrogênio, o fósforo é um membro da família do Grupo 15; a química do fósforo assemelha-se à do nitrogênio em alguns aspectos. O fósforo ocorre na natureza na forma de *rochas fosfáticas*, que são essencialmente fosfato de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$, e fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$ (Figura 22.9). O fósforo elementar pode ser obtido aquecendo o fosfato de cálcio com coque (uma forma de carvão) e areia de sílica:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C(s) + 6SiO_2(s) \longrightarrow 6CaSiO_3(s) + 10CO(g) + P_4(s)$$

Há várias formas alotrópicas do fósforo, mas apenas o fósforo branco e o fósforo vermelho (ver Figura 8.18) são importantes. O fósforo branco consiste em moléculas discretas tetraédricas $P_4$ (Figura 22.9). O fósforo branco é um sólido (p.f. 44,2°C) insolúvel em água, mas bastante solúvel em dissulfeto de carbono ($CS_2$) e em solventes orgânicos, como o clorofórmio ($CHCl_3$). O fósforo branco é uma substância tóxica que entra em combustão de forma espontânea quando exposto ao ar, sendo por isso usado em bombas e granadas:

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

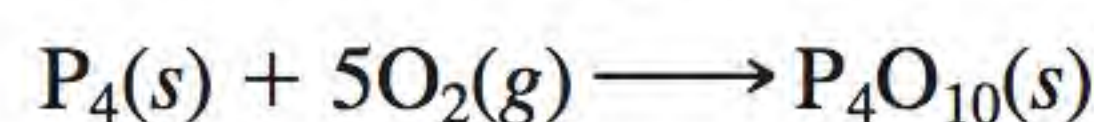
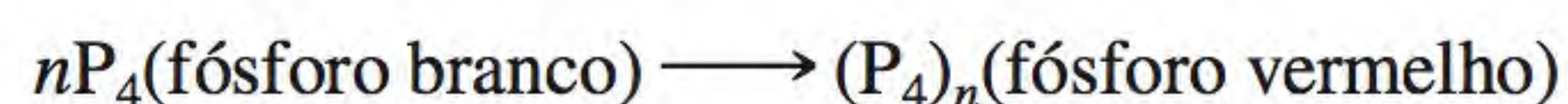



Figura 22.8 Mineração do fosfato.

A elevada reatividade do fósforo branco é atribuída à significativa tensão nos ângulos das ligações P–P–P na molécula tetraédrica $P_4$. O fósforo branco foi há tempos usado nos palitos de fósforo, mas, devido à sua toxicidade, foi substituído pelo trissulfeto de tetrafósforo, $P_4S_3$.

Quando aquecido na ausência de ar, o fósforo branco converte-se lentamente em fósforo vermelho a cerca de 300°C:

$$nP_4(\text{fósforo branco}) \longrightarrow (P_4)_n(\text{fósforo vermelho})$$

O fósforo vermelho tem uma estrutura polimérica (ver Figura 22.9) e é mais estável e menos volátil do que o fósforo branco.

## Hidreto de fósforo

O hidreto de fósforo mais importante é a fosfina, $PH_3$, um gás incolor, muito tóxico, formado por aquecimento de fósforo branco em solução de hidróxido de sódio concentrado:

$$P_4(s) + 3NaOH(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3NaH_2PO_2(aq) + PH_3(g)$$

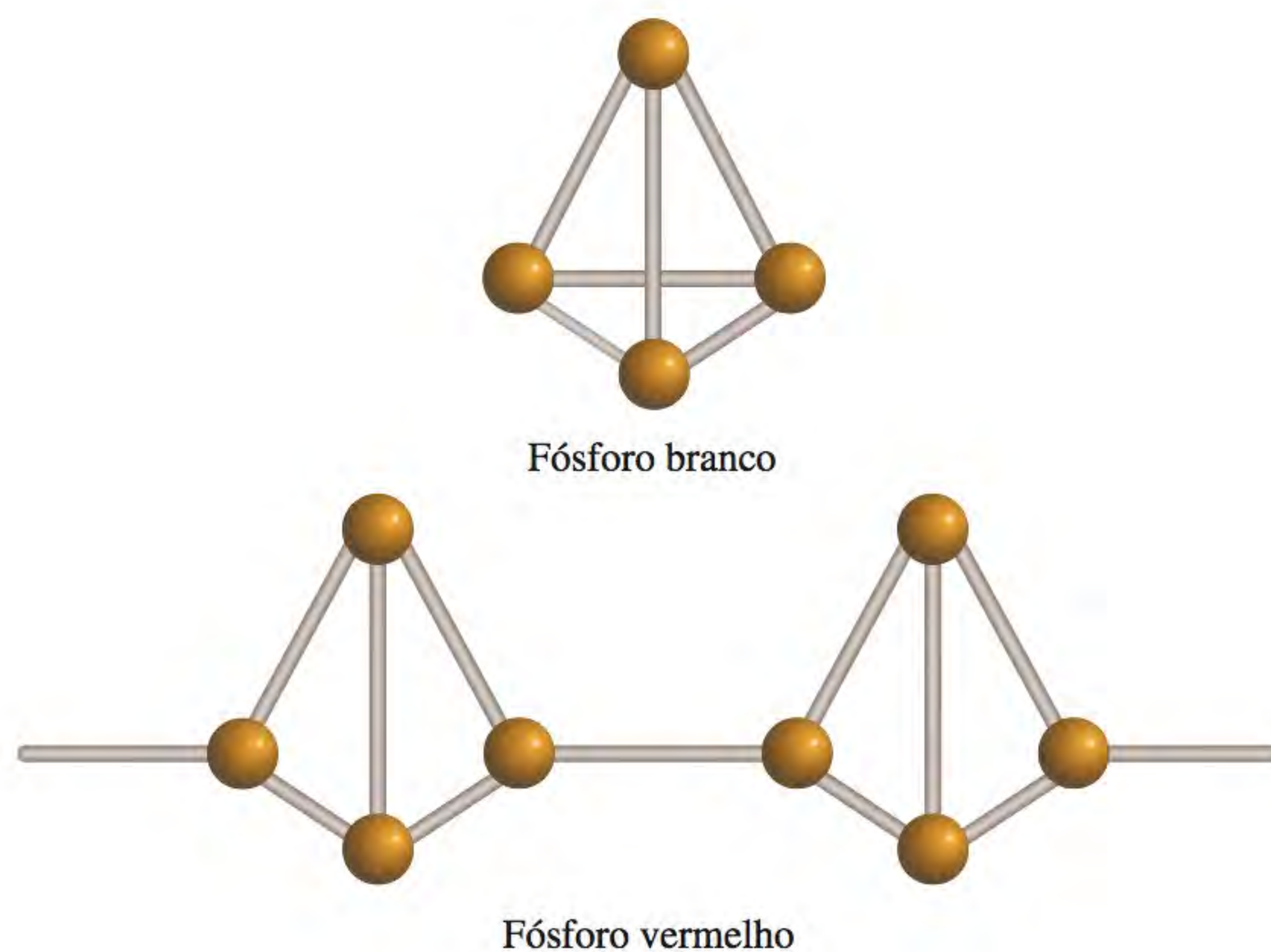
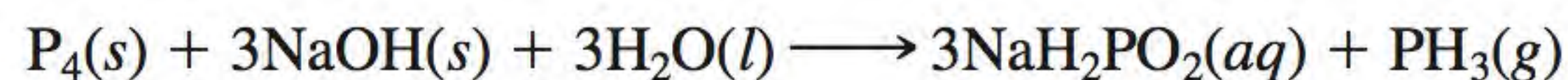
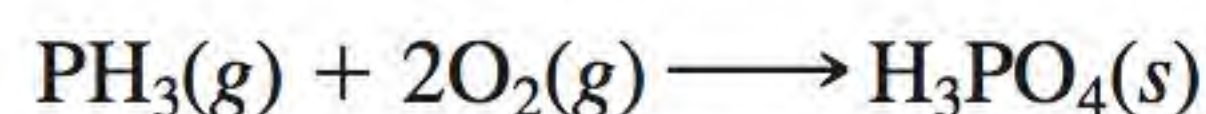
Fósforo branco

Fósforo vermelho

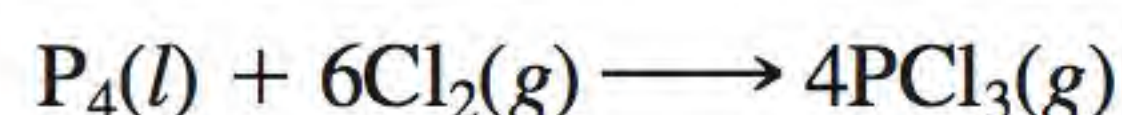
Figura 22.9 As estruturas do fósforo branco e vermelho. Acredita-se que o fósforo vermelho tenha uma estrutura em cadeia, conforme ilustrado.

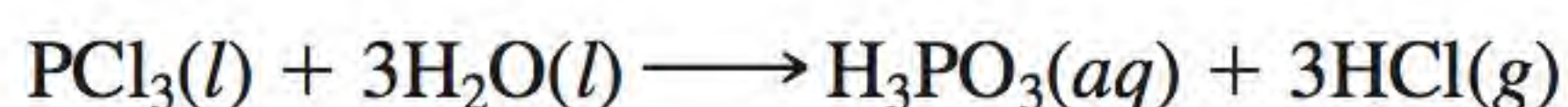
A fosfina é moderadamente solúvel em água e mais solúvel no dissulfeto de carbono e em solventes orgânicos. Sua solução aquosa é neutra, ao contrário da amônia. A fosfina dissolve-se em amônia líquida para dar $NH_4^+PH_2^-$. Sendo um agente redutor forte, ela reduz muitos sais de metais ao respectivo metal. O gás entra em combustão com o ar:

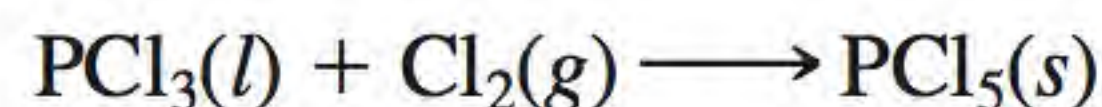
$$PH_3(g) + 2O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(s)$$

## Haletos fósforo

O fósforo forma compostos binários com os halogênios: os tri-haletos, $PX_3$, e os penta-haletos, $PX_5$, onde X representa um átomo de halogênio. O nitrogênio, pelo contrário, apenas forma tri-haletos ($NX_3$). Ao contrário do nitrogênio, o fósforo tem uma subcamada *3d*, que pode ser usada para a expansão da camada de valência. Podemos explicar a ligação no $PCl_5$ supondo que o fósforo sofre uma hibridização $sp^3d$ de seus orbitais *3s, 3p* e *3d* (ver Exemplo 10.4). Os cinco orbitais híbridos $sp^3d$ também explicam a geometria bipiramidal trigonal da molécula de $PCl_5$ (ver Tabela 10.4).

O tricloreto de fósforo é obtido aquecendo fósforo branco em cloro:

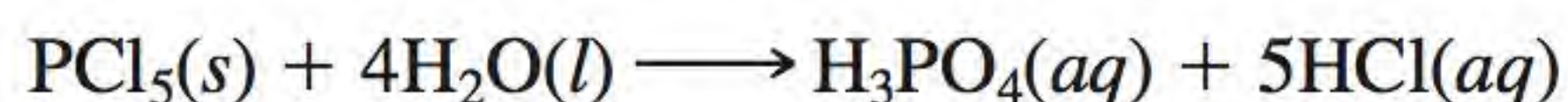
$$P_4(l) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(g)$$

O $PCl_3$ é um líquido incolor (p.e. 76°C) que sofre hidrólise de acordo com a equação:

$$PCl_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3HCl(g)$$

Na presença de excesso de cloro, o $PCl_3$ converte-se no pentacloreto de fósforo, que é um sólido amarelo-claro:

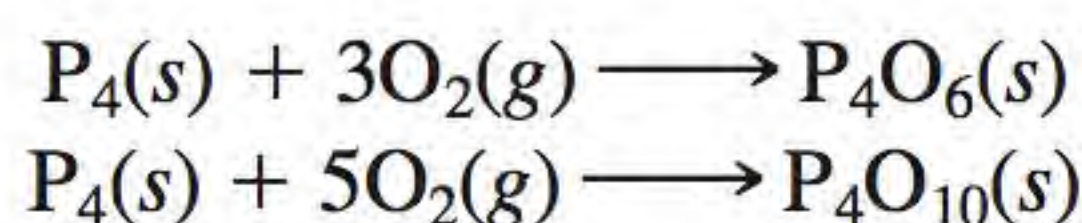
$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$$

Os estudos de raios X mostram que o pentacloreto de fósforo sólido existe como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$, onde o íon $PCl_4^+$ tem uma geometria tetraédrica e o íon $PCl_6^-$ tem uma geometria octaédrica. No estado gasoso, o $PCl_5$ (que tem uma geometria bipiramidal trigonal) está em equilíbrio com o $PCl_3$ e o $Cl_2$:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

O pentacloreto de fósforo reage com água de acordo com:

$$PCl_5(s) + 4H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + 5HCl(aq)$$

## Óxidos e oxiácidos de fósforo

Os dois óxidos importantes do fósforo são o hexaóxido de tetrafósforo, $P_4O_6$, e o decaóxido de tetrafósforo, $P_4O_{10}$ (Figura 22.10). Os óxidos são obtidos queimando fósforo branco em quantidade limitada ou em excesso de oxigênio, respectivamente:

$$P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$$
$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

Os dois óxidos são ácidos, isto é, convertem-se em ácidos em água. O composto $P_4O_{10}$ é um pó branco floculento (p.f. 420°C) com grande afinidade com a água:

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

Fosfóro
Oxigênio

$P_4O_6$ $P_4O_{10}$

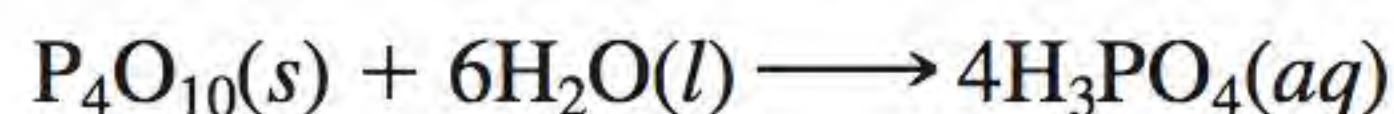
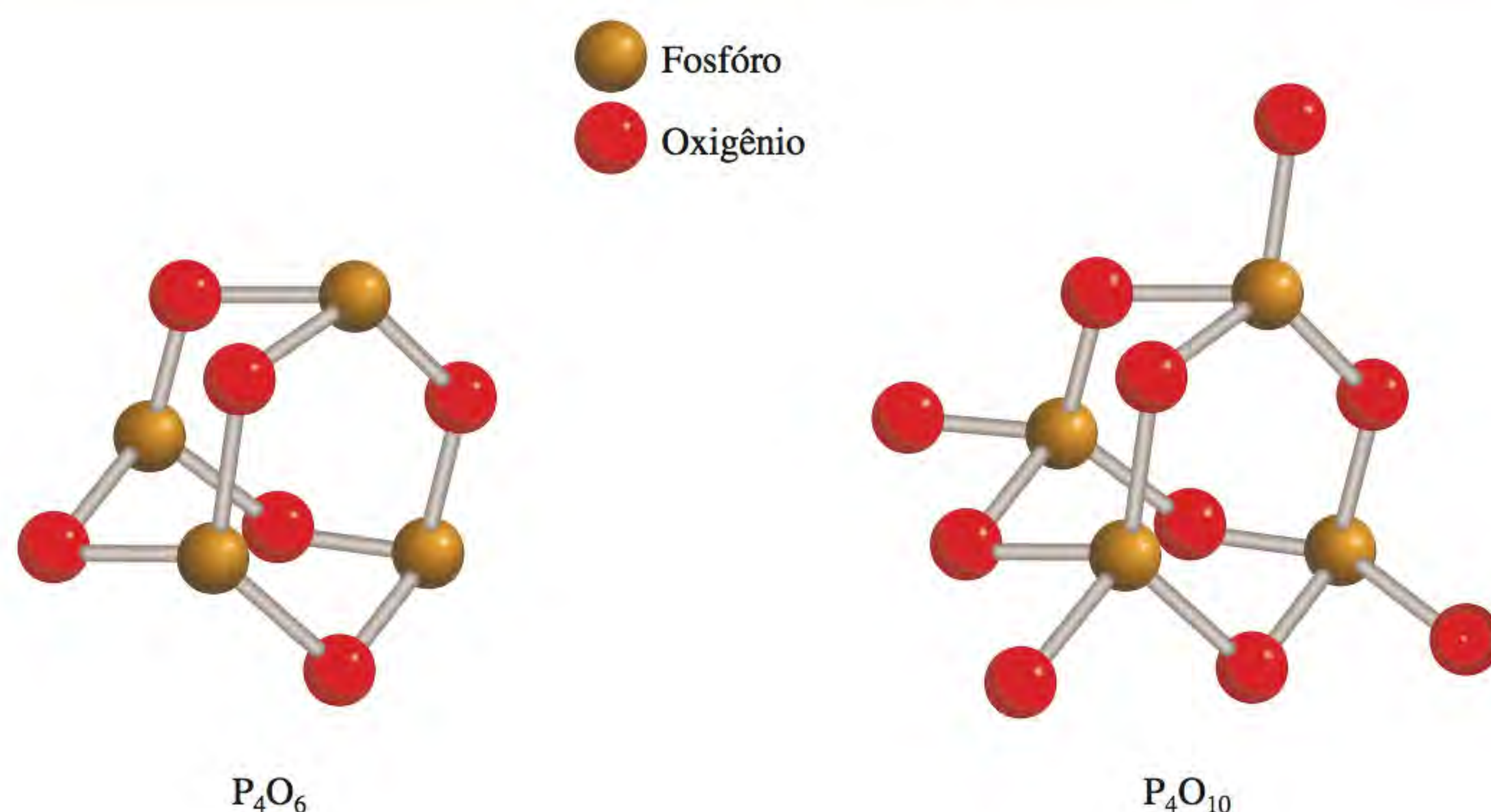
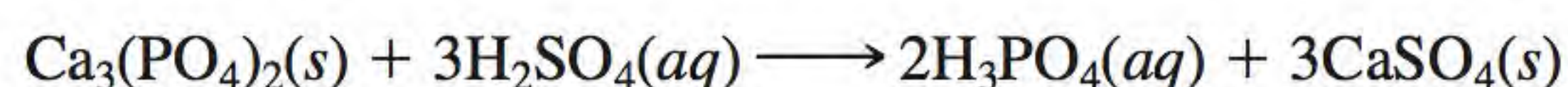



**Figura 22.10** As estruturas do $P_4O_6$ e do $P_4O_{10}$. Repare na disposição tetraédrica dos átomos de P no $P_4O_{10}$.

Por isso, ele é muitas vezes usado para secar gases e remover água de solventes.

**O ácido fosfórico é o oxiácido de fósforo mais importante.**

Há muitos oxiácidos contendo fósforo, como por exemplo, o ácido fosforoso, $H_3PO_3$, o ácido fosfórico, $H_3PO_4$, o ácido hipofosforoso, $H_3PO_2$, e o ácido trifosfórico, $H_5P_3O_{10}$ (Figura 22.11). O ácido fosfórico, também chamado ácido ortofosfórico, é um ácido triprótico fraco (ver p. 694) obtido industrialmente pela reação do fosfato de cálcio com o ácido sulfúrico:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H_3PO_4(aq) + 3CaSO_4(s)$$

Quando puro, o ácido fosfórico é um sólido incolor (p.f. 42,2°C). O ácido fosfórico que usamos em laboratório é, em geral, uma solução contendo 82% de $H_3PO_4$ (em massa). O ácido fosfórico e os fosfatos têm muitas aplicações comerciais em detergentes, fertilizantes, retardadores de chamas, cremes dentais e como tampões em bebidas carbonatadas.

Tal como o nitrogênio, o fósforo é um elemento essencial à vida. Constitui apenas cerca de 1% em massa do corpo humano, mas tem um papel muito importante. Cerca de 23% do esqueleto humano é matéria mineral. O conteúdo em fósforo desta matéria, fosfato de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$, é 20%. Os nossos dentes são basicamente $Ca_3(PO_4)_2$ e $Ca_5(PO_4)_3OH$. Os fosfatos também são componentes importantes dos materiais genéticos ácido desoxirribonucleico (DNA) e ácido ribonucleico (RNA).

Ácido fosforoso ($H_3PO_3$)

Ácido hipofosforoso ($H_3PO_2$)

Ácido fosfórico ($H_3PO_4$)

Ácido trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$)

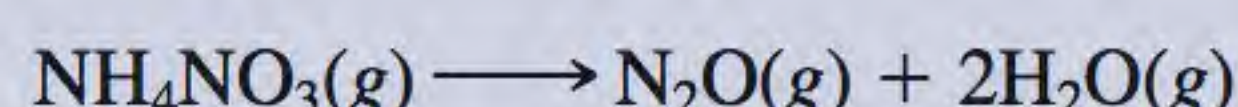
**Figura 22.11** As estruturas de alguns oxiácidos que contêm fósforo.

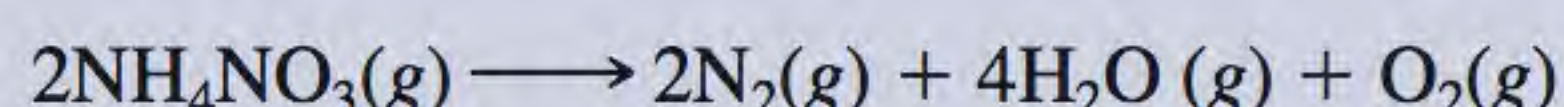
QUÍMICA EM AÇÃO

## Nitrato de amônio – o fertilizante explosivo

O nitrato de amônio é o fertilizante mais importante do mundo (ver p. 105). Em 2009, ele foi o décimo quinto composto químico industrial mais produzido nos Estados Unidos (8 milhões de toneladas). Infelizmente, ele também é um explosivo poderoso. Em 1947, houve uma explosão a bordo de um navio que estava sendo carregado com o fertilizante no Texas. O fertilizante encontrava-se em sacos de papel e aparentemente explodiu quando os marinheiros tentavam extinguir um incêndio no porão do navio fechando uma escotilha, criando assim a compressão e o calor necessários para uma explosão. Morreram mais de 600 pessoas em consequência deste acidente. Desastres mais recentes envolvendo o nitrato de amônio ocorreram no World Trade Center, na cidade de Nova York, em 1993, e no Edifício Alfred P. Murrah, em Oklahoma City, em 1995.

O nitrato de amônio é um oxidante forte, estável à temperatura ambiente. A 250°C, ele começa a decompor-se da seguinte maneira:

$$NH_4NO_3(g) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

A 300°C, formam-se outros produtos gasosos e mais calor é liberado:

$$2NH_4NO_3(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O\ (g) + O_2(g)$$

É gerado cerca de 1,46 kJ de calor por grama de composto que se decompõe. Quando se combina com um material combustível, como óleo combustível, a energia liberada aumenta quase três vezes. O nitrato de amônio também pode ser misturado com carvão, farinha, açúcar e parafina para produzir um explosivo. O calor intenso da explosão faz os gases se expandirem rapidamente, gerando ondas de choque que destroem quase tudo o que encontram.

A lei federal americana regula a venda do nitrato de amônio para explosivos, que é usado em 95% das detonações na construção de estradas e na mineração. Contudo, a disponibilidade de grandes quantidades de nitrato de amônio e de outras substâncias que melhoram o seu poder explosivo permite que qualquer um construa uma bomba. Crê-se que a bomba que destruiu o edifício federal em Oklahoma City continha 4000 libras de nitrato de amônio e óleo combustível, tendo sido detonada por outro dispositivo explosivo menor.

Como evitar o uso do nitrato de amônio pelos terroristas? A abordagem mais lógica é neutralizar a capacidade do composto de atuar como um explosivo, mas até agora ainda não se encontrou um processo satisfatório para fazer isso sem diminuir o seu valor como fertilizante. Um método mais passivo é adicionar ao fertilizante um agente conhecido como *taggant*, que permitiria às autoridades determinar a origem do nitrato de amônio explosivo. Vários países europeus proíbem a venda de nitrato de amônio sem *taggant*, embora o Congresso dos Estados Unidos ainda tenha que aprovar essa lei.

O edifício Alfred P. Murrah depois da explosão mortal causada por uma bomba de nitrato de amônio.

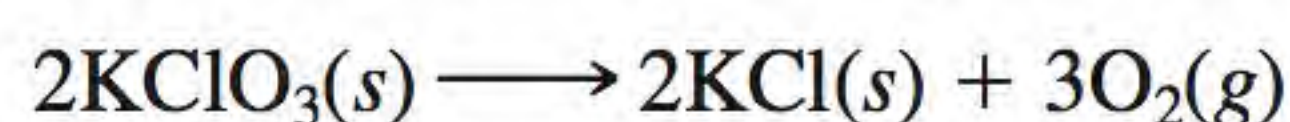
Um saco de fertilizante de nitrato de amônio, etiquetado como explosivo.

# 22.5 Oxigênio e enxofre

## Oxigênio

O ciclo do oxigênio é discutido na página 904.

O oxigênio é de longe o elemento mais abundante da crosta da Terra, constituindo cerca de 46% da sua massa. Além disso, a atmosfera contém 21% de oxigênio molecular em volume (23% em massa). Tal como o nitrogênio, o oxigênio livre é constituído por moléculas diatômicas ($O_2$). Em laboratório, pode-se preparar oxigênio aquecendo clorato de potássio (ver Figura 5.15):

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

A reação é, em geral, catalisada pelo dióxido de manganês(IV), $MnO_2$. O oxigênio gasoso puro é obtido por eletrólise da água (p. 844). Na indústria, prepara-se o oxigênio por destilação fracionada do ar líquido (p. 537). O oxigênio é um gás incolor e inodoro.

O oxigênio é um bloco de construção de quase todas as biomoléculas, constituindo cerca de um quarto dos átomos da matéria viva. O oxigênio molecular é o oxidante essencial na quebra metabólica das moléculas dos alimentos. Sem oxigênio, um ser humano não sobrevive mais do que alguns minutos.

### Propriedades do oxigênio diatômico

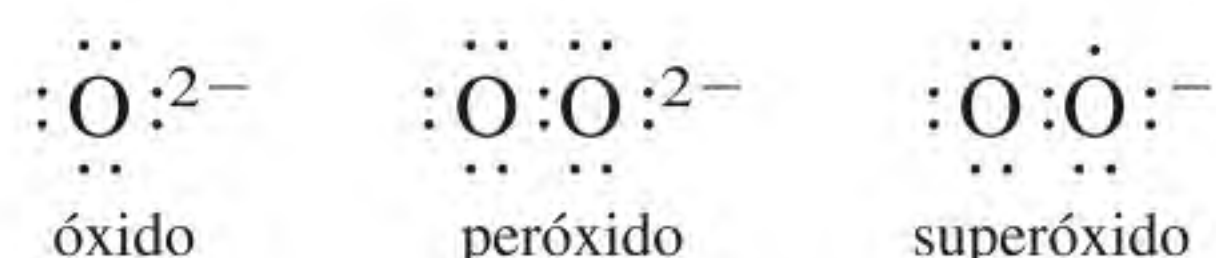
Embora o oxigênio tenha dois alótropos, $O_2$ e $O_3$, quando falamos em oxigênio molecular, normalmente referimo-nos ao $O_2$. O ozônio, $O_3$, é menos estável do que o $O_2$. A molécula de $O_2$ é paramagnética pois contém dois elétrons desemparelhados (ver Seção 10.7).

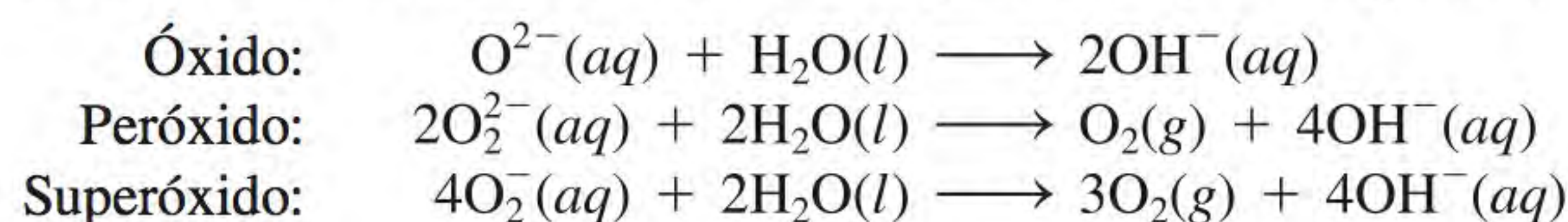
Um oxidante forte, o oxigênio molecular é um dos produtos químicos industriais mais usados. As suas principais aplicações são na indústria do aço (ver Seção 21.2) e no tratamento de esgotos. O oxigênio também é usado como agente branqueador para a polpa de papel, na medicina para aliviar dificuldades respiratórias, nos maçaricos oxiacetilênicos e como agente oxidante em muitas reações orgânicas e inorgânicas.

### Óxidos, peróxidos e superóxidos

O oxigênio forma três tipos de óxidos: o óxido normal (ou simplesmente óxido), que contém o íon $O^{2-}$; o peróxido, que contém o íon $O_2^{2-}$ e o superóxido, que contém o íon $O_2^-$:

$$:\ddot{\underset{..}{O}}:^{2-} \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}:^{2-} \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}:\dot{\underset{..}{O}}:^{-}$$

óxido — peróxido — superóxido

Os íons são todos bases de Brønsted fortes e reagem com água da seguinte maneira:

$$\text{Óxido:} \quad O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq)$$
$$\text{Peróxido:} \quad 2O_2^{2-}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4OH^-(aq)$$
$$\text{Superóxido:} \quad 4O_2^-(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 3O_2(g) + 4OH^-(aq)$$

Repare que a reação do $O^{2-}$ com a água é uma reação de hidrólise, mas as que envolvem o $O_2^{2-}$ e o $O_2^-$ são processos redox.

A natureza da ligação nos óxidos varia ao longo de qualquer período da Tabela Periódica (ver Figura 15.8). Os óxidos dos elementos à esquerda da Tabela Periódica, como os metais alcalinos e os metais alcalino-terrosos, são geralmente sólidos iônicos com temperaturas de fusão elevadas. Os óxidos dos semimetais e dos metais do centro da Tabela Periódica também são sólidos, mas com menor caráter iônico. Os óxidos dos não metais são compostos covalentes que existem geralmente como líquidos ou gases à temperatura ambiente. O caráter ácido dos óxidos aumenta da esquerda para a direita.

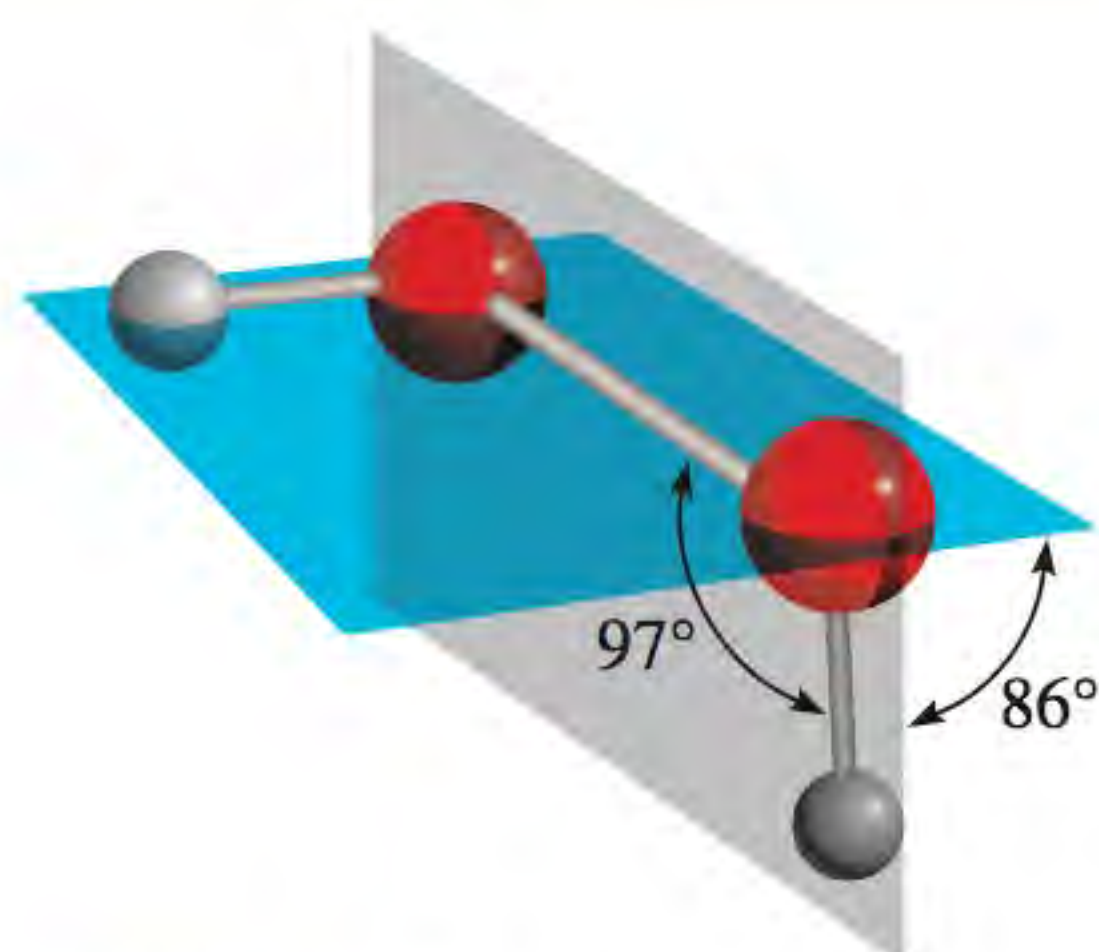
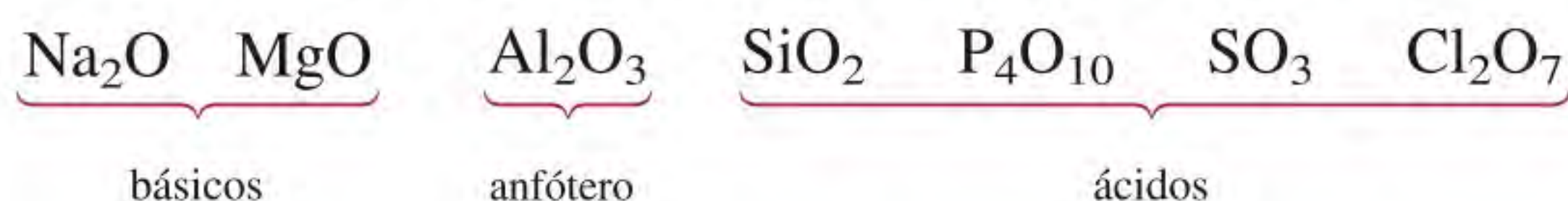



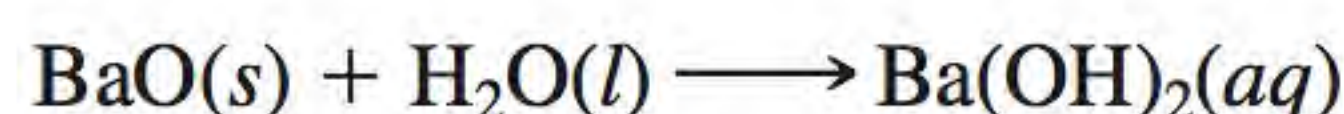
**Figura 22.12** Estrutura do $H_2O_2$.

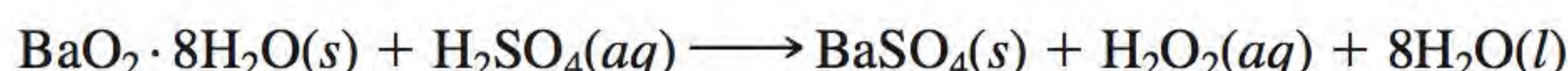
Considere os óxidos dos elementos do terceiro período (ver Tabela 8.4):

$$\underbrace{Na_2O \quad MgO}_{\text{básicos}} \quad \underbrace{Al_2O_3}_{\text{anfótero}} \quad \underbrace{SiO_2 \quad P_4O_{10} \quad SO_3 \quad Cl_2O_7}_{\text{ácidos}}$$

A basicidade dos óxidos aumenta quando descemos por um dado grupo. O MgO não reage com água mas reage com ácidos da seguinte maneira:

$$MgO(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

Por outro lado, o BaO, que é mais básico, sofre hidrólise para dar o hidróxido correspondente:

$$BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq)$$

O peróxido mais conhecido é o peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$). É um líquido semelhante a um xarope (p.f. −0,9°C), incolor, preparado em laboratório pela ação do ácido sulfúrico diluído e frio sobre o peróxido de bário octa-hidratado:

$$BaO_2 \cdot 8H_2O(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(aq) + 8H_2O(l)$$

A estrutura do peróxido de hidrogênio está representada na Figura 22.12. Usando o método da RPECV, vemos que as ligações H—O e O—O formam um ângulo ao redor de cada átomo de oxigênio em uma configuração semelhante à da estrutura da água. A repulsão par não compartilhado-par compartilhado é maior no $H_2O_2$ do que na $H_2O$, de modo que o ângulo HOO é de apenas 97° (comparado com 104,5° para HOH em $H_2O$). O peróxido de hidrogênio é uma molécula polar ($\mu$ = 2,16 D).

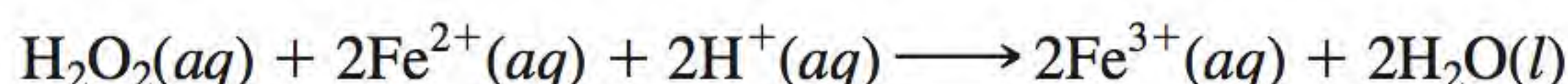
Ele decompõe-se prontamente quando aquecido ou exposto à luz solar ou mesmo na presença de partículas de poeira ou de alguns metais, incluindo o ferro e o cobre:

$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -196{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Repare que se trata de uma reação de desproporcionamento. O número de oxidação do oxigênio varia de −1 para −2 e 0.

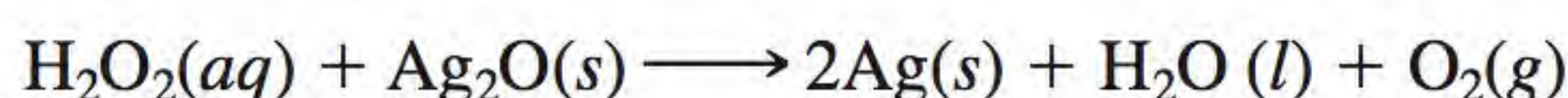
O peróxido de hidrogênio é miscível em água em todas as proporções devido à sua capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com a água. As soluções diluídas de peróxido de hidrogênio (3% em massa) são vendidas em drogarias e usadas como antissépticos fracos; soluções mais concentradas de $H_2O_2$ são utilizadas como agentes branqueadores de têxteis, peles e cabelo. O calor de decomposição elevado do peróxido de hidrogênio torna-o conveniente como componente de combustível para foguetes.

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante forte; é capaz de oxidar íons $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$ em solução ácida:

$$H_2O_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

Também oxida os íons $SO_3^{2-}$ a íons $SO_4^{2-}$

$$H_2O_2(aq) + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Além disso, o peróxido de hidrogênio pode atuar como agente redutor em relação a substâncias que são agentes oxidantes mais fortes. Por exemplo, o peróxido de hidrogênio reduz o óxido de prata a prata metálica:

$$H_2O_2(aq) + Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(s) + H_2O\,(l) + O_2(g)$$

e o permanganato, $MnO_4^-$, a manganês(II) em solução ácida;

$$5H_2O_2(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2(g) + 8H_2O(l)$$

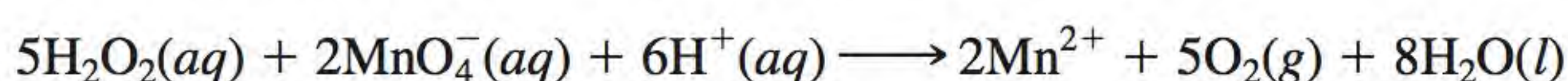
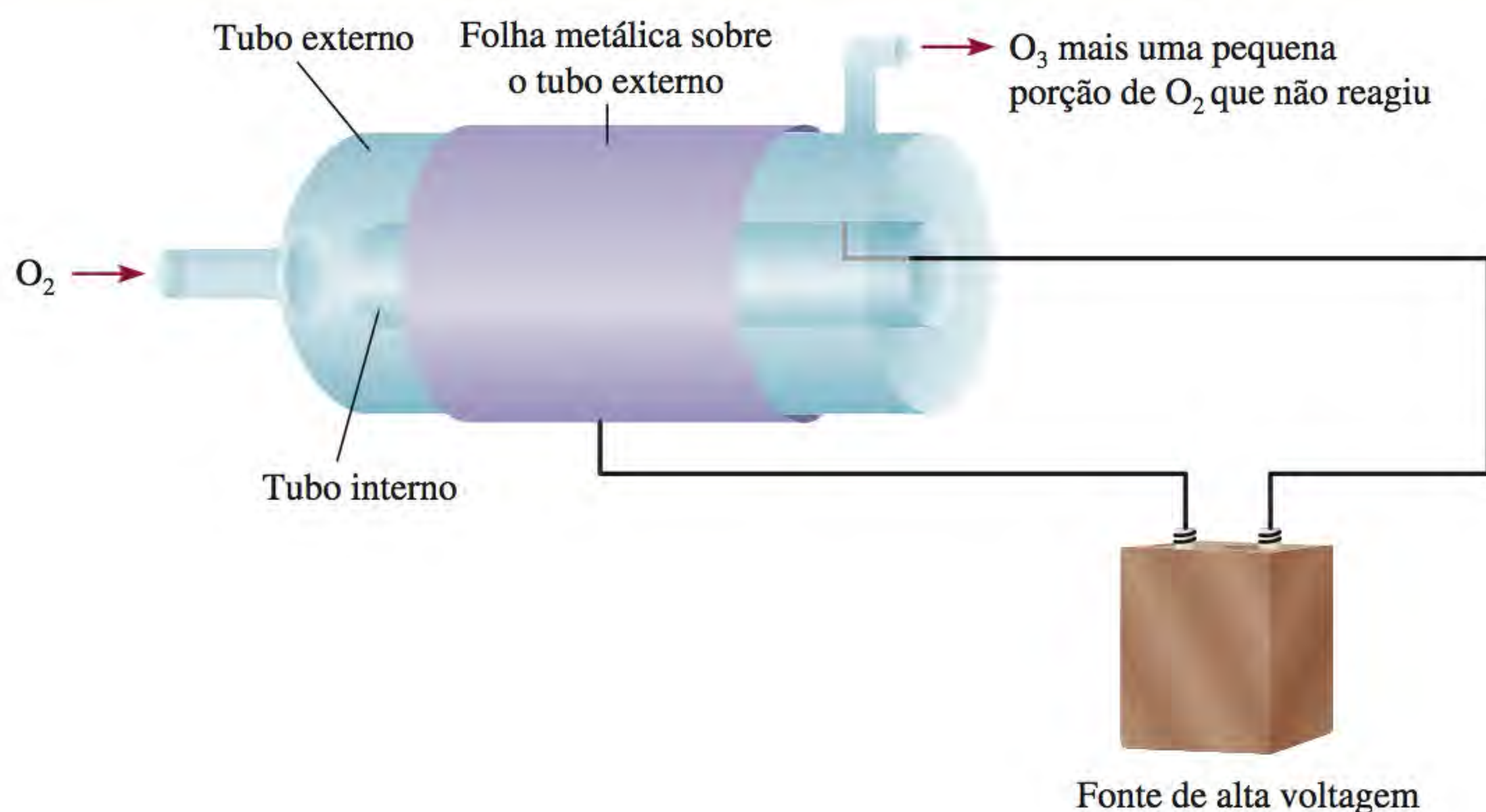



**Figura 22.13** Preparação do $O_3$ a partir de $O_2$ por descarga elétrica. A parte de fora do tubo exterior e a parte de dentro do tubo interior estão revestidas com folhas de metal ligadas a uma fonte de alta tensão. (A folha de metal na parte de dentro do tubo interior não está ilustrada.) Durante a descarga elétrica, o $O_2$ circula pelo tubo. O $O_3$ formado sai do tubo pelo lado direito, junto com algum $O_2$ que não reagiu.

Se quisermos determinar a concentração do peróxido de hidrogênio, esta reação pode ser executada como uma titulação redox, usando uma solução padrão de permanganato.

Conhecem-se relativamente poucos superóxidos, isto é, compostos que contêm o íon $O_2^-$. Em geral, apenas os metais alcalinos mais reativos (K, Rb e Cs) formam superóxidos.

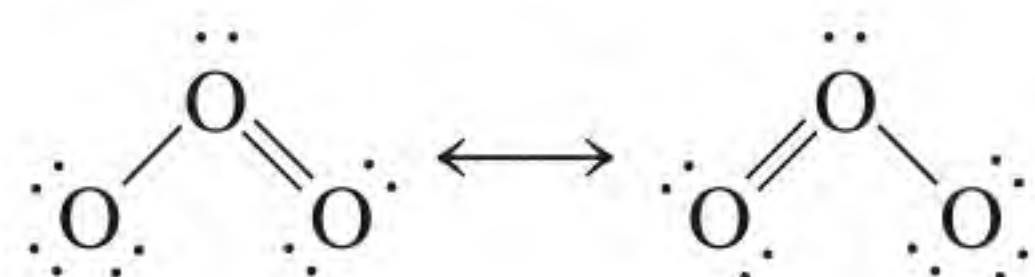
Devemos chamar a atenção para o fato de que tanto o íon peróxido quanto o íon superóxido são produtos secundários do metabolismo. Como são muito reativos, podem causar grandes danos às células vivas. Felizmente, o nosso corpo possui as enzimas catalase, peroxidase e superóxido dismutase que convertem estas substâncias tóxicas em água e oxigênio molecular.

## Ozônio

O ozônio é um gás azul claro (p.e. −111,3°C), ligeiramente tóxico. O seu odor pungente é detectável junto de fontes de descargas elétricas (como o trem do metrô). O ozônio pode ser preparado a partir do oxigênio molecular fotoquimicamente ou submetendo o $O_2$ a descargas elétricas (Figura 22.13):

Ozônio líquido.

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \qquad \Delta G^\circ = 326{,}8 \text{ kJ/mol}$$

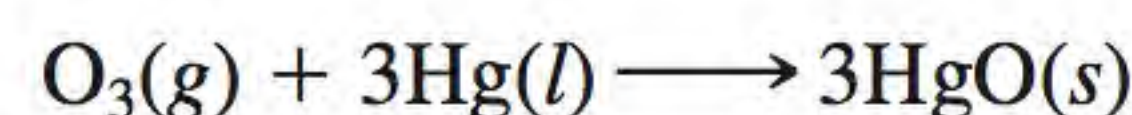
Como a energia livre padrão de formação do ozônio é uma quantidade grande e positiva [$\Delta G^\circ = (326{,}8/2)$ kJ/mol ou 163,4 kJ/mol], o ozônio é menos estável do que o oxigênio molecular. A molécula de ozônio tem uma estrutura angular na qual o ângulo de ligação é 116,5°:

O ozônio é usado para purificar água potável, para eliminar cheiros do ar e dos gases dos esgotos e para branquear ceras, óleos e têxteis.

O ozônio é um agente oxidante muito forte – o seu poder oxidante apenas é superado pelo flúor (ver Tabela 18.1). Por exemplo, o ozônio pode oxidar os sulfetos de muitos metais aos sulfatos correspondentes:

$$4O_3(g) + PbS(s) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4O_2(g)$$

O ozônio oxida qualquer metal comum exceto o ouro e a platina. De fato, um teste conveniente para o ozônio baseia-se na sua ação sobre o mercúrio. Quando exposto ao ozônio, o mercúrio perde o seu brilho metálico e pega-se às paredes

de vidro (em vez de fluir livremente ao longo delas). Este comportamento é atribuído à variação da tensão superficial causada pela formação de óxido de mercúrio(II):

$$O_3(g) + 3Hg(l) \longrightarrow 3HgO(s)$$

O efeito benéfico do ozônio na estratosfera e a sua ação na formação do *smog* foram discutidos no Capítulo 20.

## Enxofre

Embora o enxofre não seja um elemento muito abundante (constitui apenas cerca de 0,06% da crosta da Terra em massa), é facilmente acessível porque ocorre na natureza na forma elementar. As maiores reservas conhecidas encontram-se em depósitos sedimentares. Além disso, o enxofre ocorre na forma de gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e de vários sulfetos minerais como a pirita ($FeS_2$) (Figura 22.14). O enxofre também está presente no gás natural sob a forma de $H_2S$, $SO_2$ e outros compostos de enxofre.

O enxofre é extraído de depósitos subterrâneos pelo *processo Frasch*,[1] ilustrado na Figura 22.15. Neste processo, bombeia-se água superaquecida (água líquida aquecida a cerca de 160°C à pressão elevada para evitar a entrada em ebulição) pelo tubo exterior para fundir o enxofre. A seguir, força-se ar comprimido pelo tubo mais interno. O enxofre líquido misturado com ar forma uma emulsão que é menos densa do que a água e, portanto, sobe à superfície pelo tubo do meio. O enxofre assim produzido, que corresponde a cerca de 10 milhões de toneladas por ano, tem um grau de pureza de cerca de 99,5%.

**Figura 22.14** Pirita ($FeS_2$), chamada de "ouro dos tolos" por causa do seu brilho dourado.

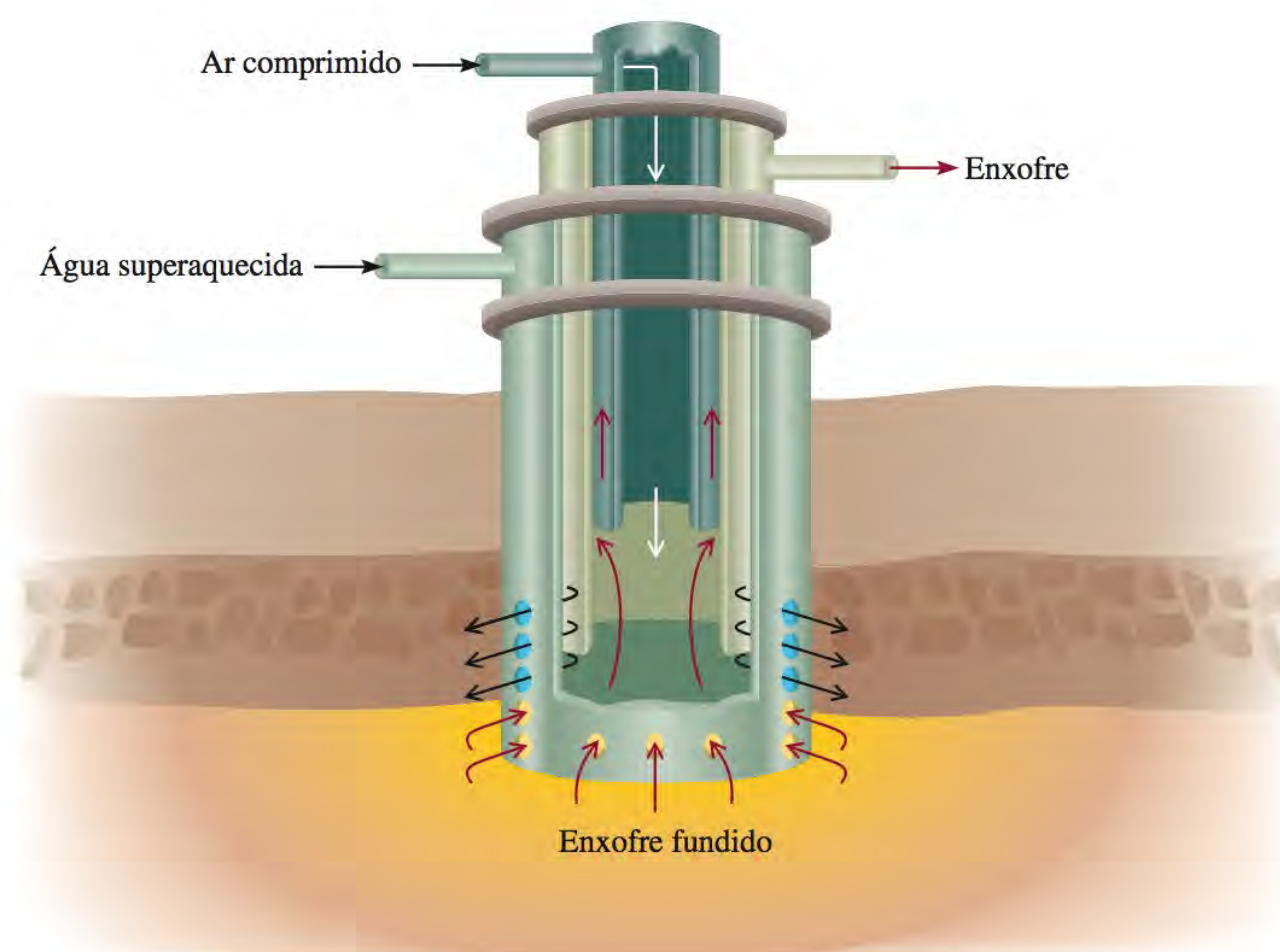
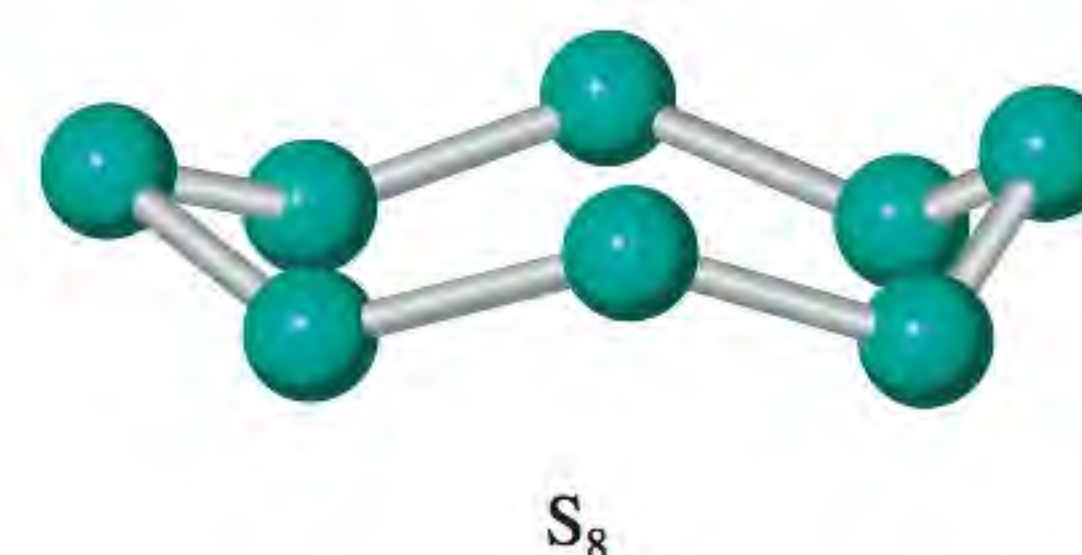
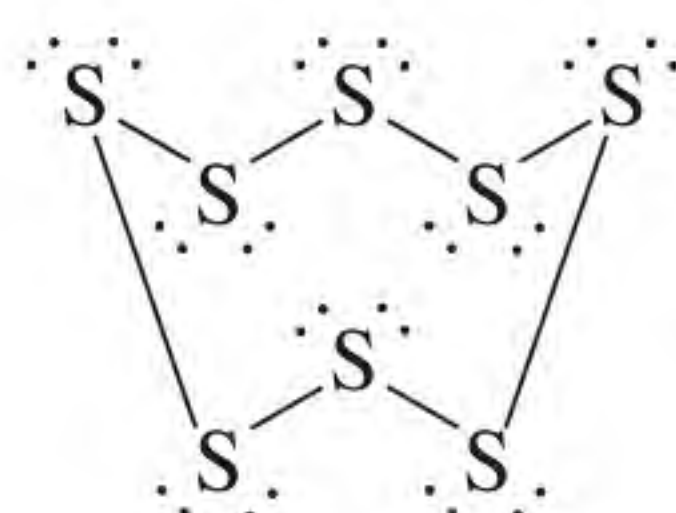



**Figura 22.15** O processo Frasch. Inserem-se três tubos concêntricos em um buraco que conduz ao depósito de enxofre. Força-se água superaquecida pelo tubo exterior até o enxofre, fazendo com que este se funda. O enxofre fundido é empurrado para cima pelo tubo intermediário com a ajuda de ar comprimido.

[1] Herman Frasch (1851-1914). Engenheiro químico alemão. Além de inventar o processo de obtenção de enxofre puro, Frasch desenvolveu métodos de refino do petróleo.

Existem várias formas alotrópicas de enxofre, sendo as mais importantes a forma rômbica e a monoclínica. O enxofre rômbico é a forma mais estável termodinamicamente. A molécula de enxofre tem a estrutura de um anel $S_8$ enrugado:

$S_8$

É um sólido (p.f. 112°C) amarelo, insípido e inodoro (ver Figura 8.19), que é insolúvel em água, mas solúvel em dissulfeto de carbono. Quando aquecido, converte-se lentamente em enxofre monoclínico (p.f. 119°C), que também é constituído por unidades $S_8$. Quando se aquece enxofre líquido a uma temperatura superior a 150°C, os anéis começam a quebrar, e o emaranhar das cadeias de enxofre provoca um aumento brusco da viscosidade do líquido. Continuando o aquecimento, rompem-se as cadeias e a viscosidade diminui.

Tal como o nitrogênio, o enxofre apresenta uma grande variedade de números de oxidação nos seus compostos (Tabela 22.3). O composto com hidrogênio mais conhecido é o sulfeto de hidrogênio, obtido pela ação de um ácido sobre um sulfeto; por exemplo,

$$FeS(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow FeSO_4(aq) + H_2S(g)$$

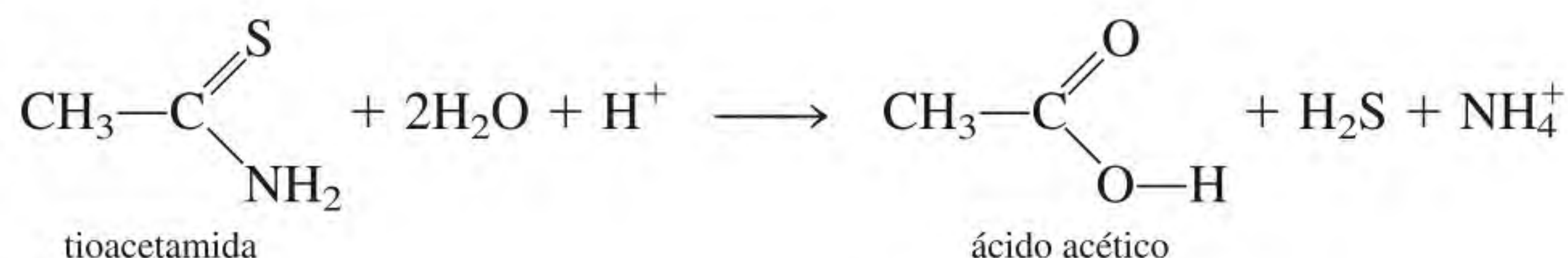
**Tabela 22.3** Alguns compostos comuns de enxofre

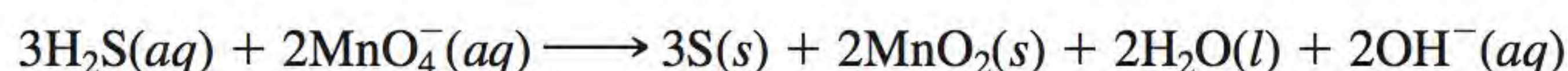
| Número de oxidação | Composto | Fórmula | Estrutura |
|---|---|---|---|
| −2 | Sulfeto de hidrogênio | $H_2S$ | |
| 0 | Enxofre* | $S_8$ | |
| +1 | Dicloreto de dienxofre | $S_2Cl_2$ | |
| +2 | Dicloreto de enxofre | $SCl_2$ | |
| +4 | Dióxido de enxofre | $SO_2$ | |
| +6 | Trióxido de enxofre | $SO_3$ | |

* Inclui-se o elemento como referência.

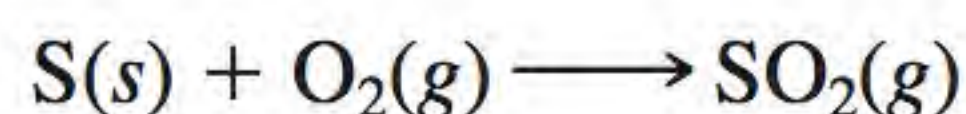
Hoje, o sulfeto de hidrogênio usado em análise qualitativa (ver Seção 16.11) é preparado pela hidrólise da tioacetamida:

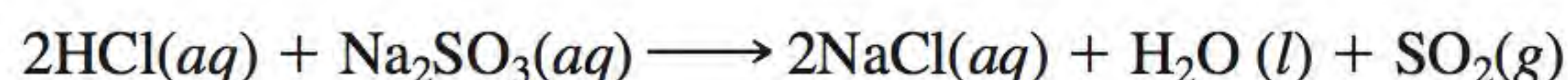
$$CH_3{-}C(=S){-}NH_2 + 2H_2O + H^+ \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}O{-}H + H_2S + NH_4^+$$

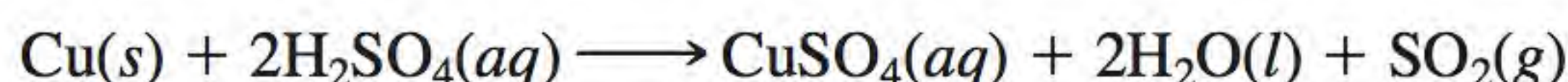
tioacetamida ácido acético

O sulfeto de hidrogênio é um gás (p.e. −60,2°C) incolor que cheira a ovos podres. (O cheiro dos ovos podres é, na realidade, devido ao sulfeto de hidrogênio, que se forma pela decomposição bacteriana de proteínas que contêm enxofre.) O sulfeto de hidrogênio é uma substância altamente tóxica que, tal como o cianeto de hidrogênio, ataca as enzimas respiratórias. É um ácido diprótico muito fraco (ver Tabela 15.5). Em solução básica, o $H_2S$ é um agente redutor. Por exemplo, ele é oxidado pelo permanganato a enxofre elementar:

$$3H_2S(aq) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3S(s) + 2MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 2OH^-(aq)$$

## Óxidos de enxofre

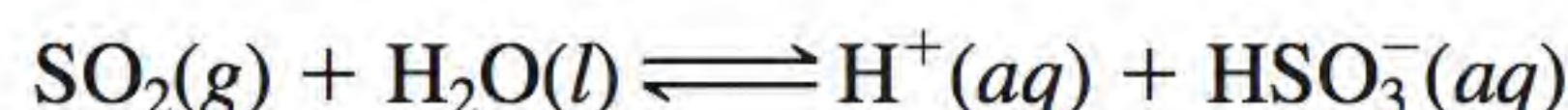
O enxofre forma dois óxidos importantes: o dióxido de enxofre, $SO_2$, e o trióxido de enxofre, $SO_3$. O dióxido de enxofre forma-se quando o enxofre entra em combustão com o ar:

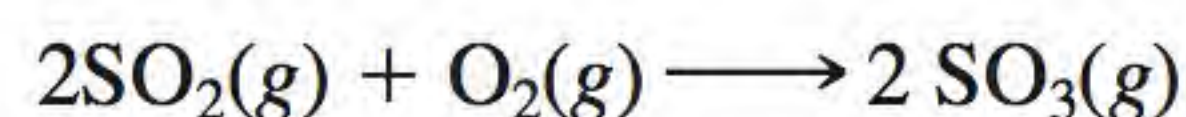
$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Em laboratório, ele pode ser obtido pela ação de um ácido sobre um sulfito; por exemplo,

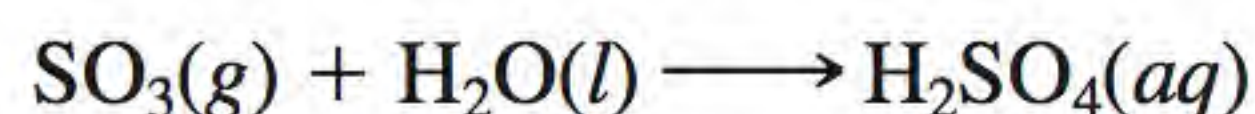
$$2HCl(aq) + Na_2SO_3(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2O\,(l) + SO_2(g)$$

ou pela ação do ácido sulfúrico sobre o cobre:

$$Cu(s) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow CuSO_4(aq) + 2H_2O(l) + SO_2(g)$$

O dióxido de enxofre (p.e. −10°C) é um gás pungente e incolor, bastante tóxico. Como um óxido ácido, ele reage com a água de acordo com:

Não há evidências da formação de ácido sulfuroso, $H_2SO_3$, em água.

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

O dióxido de enxofre é oxidado lentamente a trióxido de enxofre, mas a velocidade da reação pode ser aumentada por um catalisador de platina ou de óxido de vanádio (ver Seção 13.6):

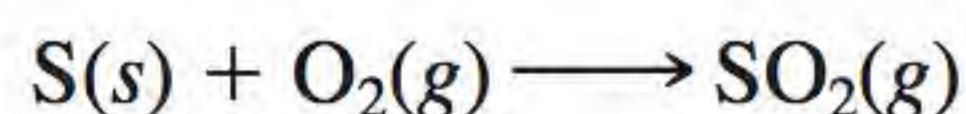
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

O trióxido de enxofre dissolve-se em água formando ácido sulfúrico:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

O papel do dióxido de enxofre na chuva ácida é discutido na página 919.

## Ácido sulfúrico

Produzem-se por ano nos Estados Unidos aproximadamente 50 milhões de toneladas de ácido sulfúrico.

O ácido sulfúrico é o produto químico industrial mais importante do mundo, sendo preparado industrialmente ao queimar primeiro enxofre em ar:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

A seguir, vem o passo-chave da conversão do dióxido de enxofre no trióxido de enxofre:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

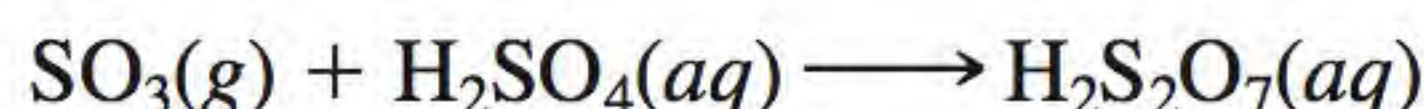
O óxido de vanádio(V), $V_2O_5$, é o catalisador usado no segundo passo. Como o dióxido de enxofre e as moléculas de oxigênio reagem em contato com a superfície do $V_2O_5$ sólido, o processo é referido como *processo de contato.*

Apesar de o trióxido de enxofre reagir com a água para produzir ácido sulfúrico, ele forma uma névoa de gotículas de $H_2SO_4$ com vapor de água que é difícil de condensar. Em vez disso, o trióxido de enxofre é primeiro dissolvido em solução 98% de ácido sulfúrico para formar *oleum* ($H_2S_2O_7$):

$$SO_3(g) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2S_2O_7(aq)$$

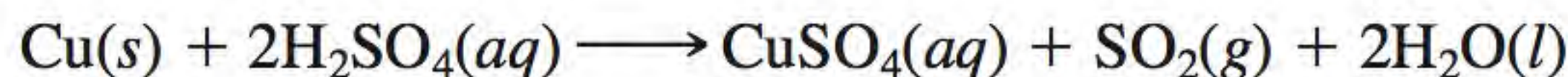
No tratamento com água pode-se gerar ácido sulfúrico concentrado:

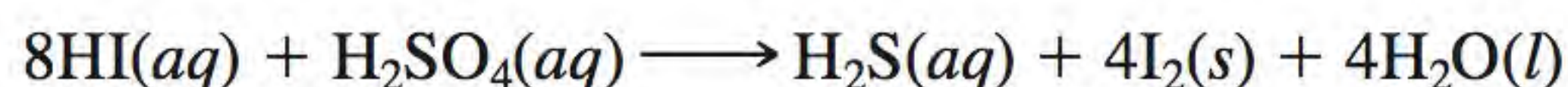
$$H_2S_2O_7(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2H_2SO_4(aq)$$

Óxido de vanádio sobre alumina ($Al_2O_3$).

O ácido sulfúrico, um ácido diprótico (ver Tabela 15.5), é um líquido (p.f. 10,4°C) incolor e viscoso. O ácido sulfúrico concentrado que usamos em laboratório é uma solução 98% em massa de $H_2SO_4$ (densidade: 1,84 g/cm$^3$), que corresponde à concentração de 18 *M*. A força oxidante do ácido sulfúrico depende da sua temperatura e concentração. Uma solução diluída de ácido sulfúrico reage a frio com os metais que estão acima do hidrogênio na série de atividade (ver Figura 4.15), liberando hidrogênio molecular em uma reação de deslocamento:

$$Mg(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g)$$

Esta é uma reação típica de um metal com um ácido. A força do ácido sulfúrico como agente oxidante aumenta muito quando ele está quente e concentrado. Nesta situação, o agente oxidante é o íon sulfato e não o próton hidratado, $H^+(aq)$. Assim, o cobre reage com o ácido sulfúrico concentrado da seguinte maneira:

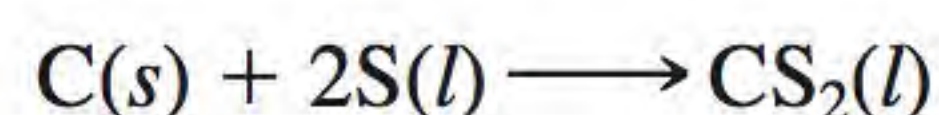
$$Cu(s) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Conforme a natureza dos agentes redutores, o íon sulfato pode ser reduzido a enxofre elementar ou ao íon sulfeto. Por exemplo, a redução do $H_2SO_4$ pelo HI produz $H_2S$ e $I_2$:

$$8HI(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2S(aq) + 4I_2(s) + 4H_2O(l)$$

O ácido sulfúrico concentrado oxida os não metais. Por exemplo, ele oxida o carbono a dióxido de carbono e o enxofre a dióxido de enxofre:

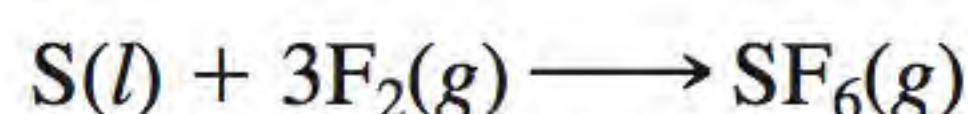
$$C(s) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$S(s) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 3SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

## Outros compostos de enxofre

O dissulfeto de carbono, um líquido (p.e. 46°C) inflamável e incolor, forma-se aquecendo carbono e enxofre a uma temperatura elevada:

$$C(s) + 2S(l) \longrightarrow CS_2(l)$$

Ele é pouco solúvel em água. O dissulfeto de carbono é um bom solvente para o enxofre, o fósforo, o iodo e substâncias não polares, como as ceras e a borracha.

Outro composto de enxofre interessante é o hexafluoreto de enxofre, $SF_6$, obtido ao aquecer enxofre em uma atmosfera de flúor:

$$S(l) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$

O hexafluoreto de enxofre é um gás (p.e. −63,8°C) incolor e não tóxico. É o mais inerte de todos os compostos de enxofre, resistindo ao ataque até do KOH

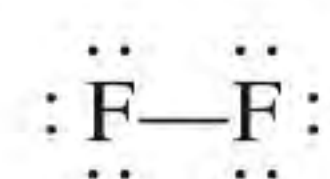
fundido. A estrutura e as ligações do $SF_6$ foram discutidas nos Capítulos 9 e 10 e os seus fenômenos críticos ilustrados no Capítulo 11 (ver Figura 11.37).

## 22.6 Halogênios

Lembre-se de que o primeiro membro de um grupo geralmente difere dos membros restantes do grupo (ver p. 350).

Os halogênios – o flúor, o cloro, o bromo e o iodo – são não metais reativos (ver Figura 8.20). A Tabela 22.4 apresenta algumas das propriedades destes elementos. Embora todos os halogênios sejam muito reativos e tóxicos, a reatividade e a toxicidade em geral diminuem do flúor para o iodo. A química do flúor difere da dos outros halogênios como segue:

1. O flúor é o mais reativo de todos os halogênios. A diferença de reatividade entre o flúor e o cloro é maior do que entre o cloro e o bromo. A Tabela 22.4 mostra que a ligação F–F é consideravelmente mais fraca do que a ligação Cl–Cl. A ligação fraca no $F_2$ pode ser explicada em termos de pares de elétrons não compartilhados nos átomos de F:

$$:\ddot{\underset{..}{F}}—\ddot{\underset{..}{F}}:$$

O tamanho pequeno dos átomos de flúor (ver Tabela 22.4) permite uma grande aproximação dos pares não compartilhados em cada um dos átomos de F, resultando em uma repulsão maior do que a encontrada no $Cl_2$, cujos átomos são maiores.

2. O fluoreto de hidrogênio, HF, tem uma temperatura de ebulição elevada (19,5°C) em consequência das ligações intermoleculares por ligações de hidrogênio, enquanto todos os outros haletos de hidrogênio têm pontos de ebulição muito mais baixos (ver Figura 11.6).
3. O ácido fluorídrico é um ácido fraco, enquanto todos os outros hidrácidos de halogênios (HCl, HBr e HI) são ácidos fortes.
4. O flúor reage com uma solução de hidróxido de sódio a frio produzindo difluoreto de oxigênio:

$$2F_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow 2NaF(aq) + H_2O(l) + OF_2(g)$$

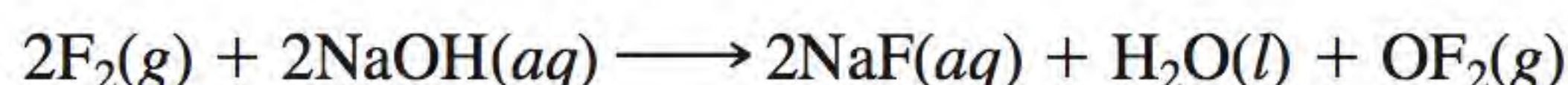
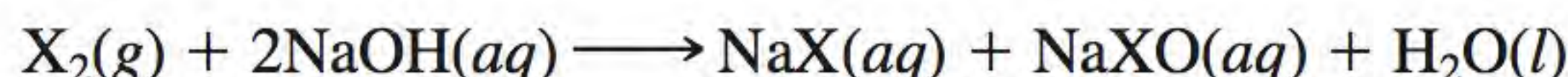



**Tabela 22.4** Propriedades dos halogênios

| Propriedade | F | Cl | Br | I |
|---|---|---|---|---|
| Configuração dos elétrons de valência | $2s^22p^5$ | $3s^23p^5$ | $4s^24p^5$ | $5s^25p^5$ |
| Ponto de fusão (°C) | −223 | −102 | −7 | 114 |
| Ponto de ebulição (°C) | −187 | −35 | 59 | 183 |
| Aspecto* | Gás amarelo-claro | Gás verde-amarelado | Líquido vermelho-acastanhado | Vapor violeta, sólido escuro |
| Raio atômico (pm) | 72 | 99 | 114 | 133 |
| Raio iônico (pm)** | 133 | 181 | 195 | 220 |
| Energia de ionização (kJ/mol) | 1680 | 1251 | 1139 | 1003 |
| Eletronegatividade | 4,0 | 3,0 | 2,8 | 2,5 |
| Potencial padrão de redução (V)* | 2,87 | 1,36 | 1,07 | 0,53 |
| Energia de ligação (kJ/mol)* | 150,6 | 242,7 | 192,5 | 151,0 |

* Estes valores e as descrições aplicam-se à espécie diatômica $X_2$, onde X representa um átomo de halogênio. A semirreação é $X_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(aq)$.
** Refere-se ao ânion $X^-$.

Por outro lado, a mesma reação com o cloro ou o bromo produz um haleto e um hipohaleto:

$$X_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow NaX(aq) + NaXO(aq) + H_2O(l)$$

onde X representa Cl ou Br. O iodo não reage nas mesmas condições.

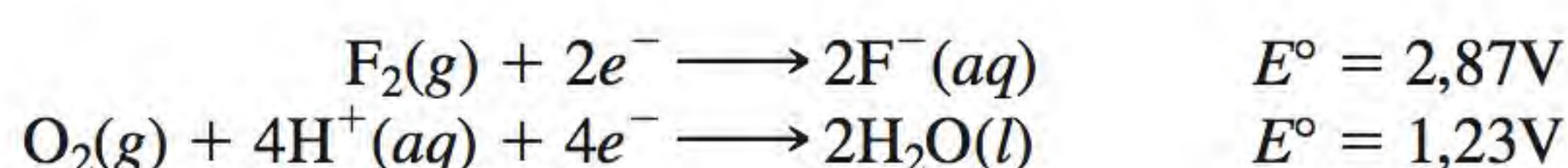
5. O fluoreto de prata, AgF, é solúvel. Todos os outros haletos de prata (AgCl, AgBr e AgI) são insolúveis (ver Tabela 4.2).

O elemento astato também pertence à família do Grupo 17. Contudo, todos os isótopos do astato são radioativos; o isótopo com maior tempo de vida é o astato-210, que tem uma meia-vida de 8,3 h. Por isso estudar o astato em laboratório é difícil e caro.

Os halogênios formam muitos compostos. No estado elementar formam moléculas diatômicas, $X_2$. Contudo, na natureza, devido à sua grande reatividade, os halogênios encontram-se sempre combinados com outros elementos. O cloro, o bromo e o iodo ocorrem como haletos na água do mar e o flúor ocorre nos minerais fluorita ($CaF_2$) (ver Figura 21.16) e criolita ($Na_3AlF_6$).

## Preparação e propriedades gerais dos halogênios

Como o flúor e o cloro são agentes oxidantes fortes, eles têm de ser preparados por eletrólise e não por oxidação química dos íons fluoreto e cloreto. No entanto, a eletrólise não serve para soluções aquosas de fluoretos, porque o flúor é um agente oxidante mais forte do que o oxigênio. Da Tabela 18.1 descobrimos que

$$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq) \qquad E° = 2{,}87\text{V}$$
$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1{,}23\text{V}$$

Se $F_2$ se formasse pela eletrólise de uma solução aquosa de um fluoreto, ele oxidaria imediatamente a água a oxigênio. É por esta razão que o flúor é obtido por eletrólise do fluoreto de hidrogênio líquido contendo fluoreto de potássio para aumentar a sua condutividade, a cerca de 70°C (Figura 22.16):

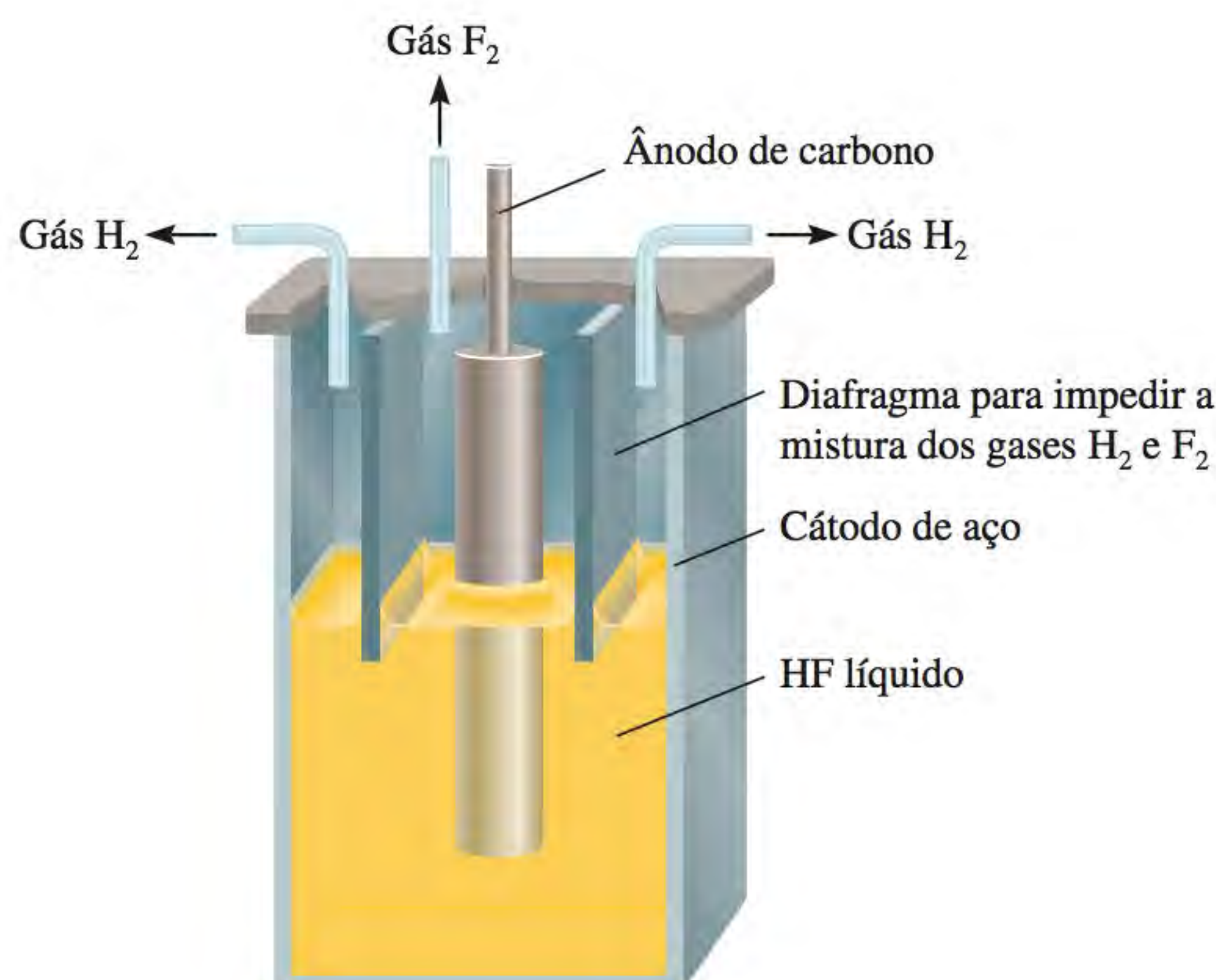
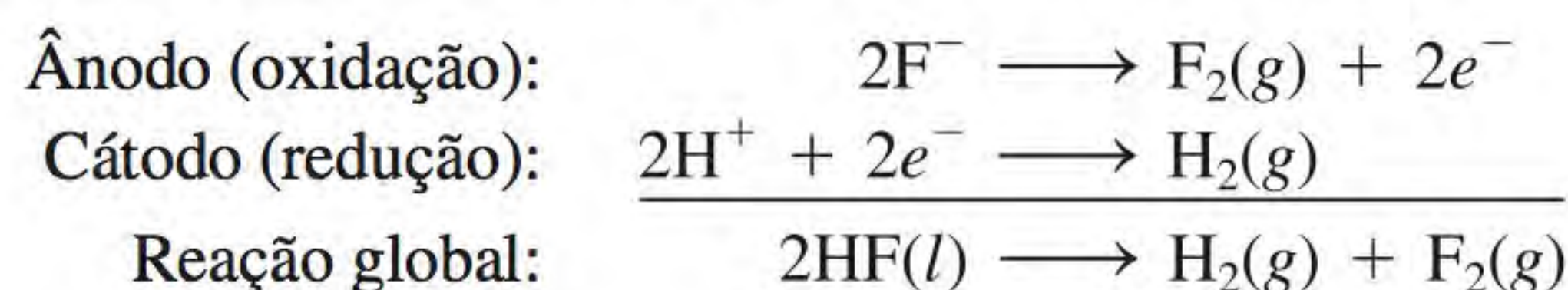
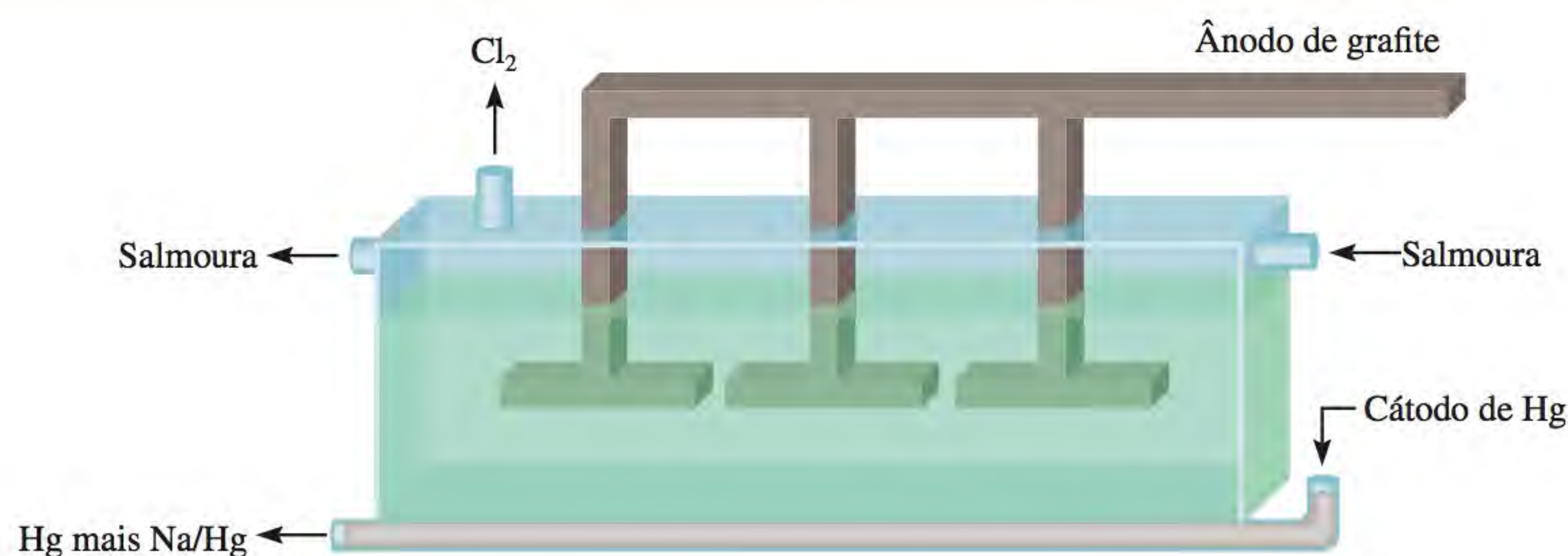
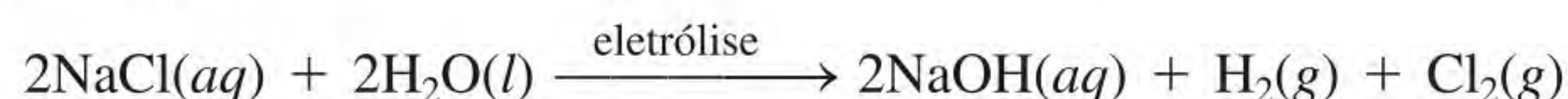
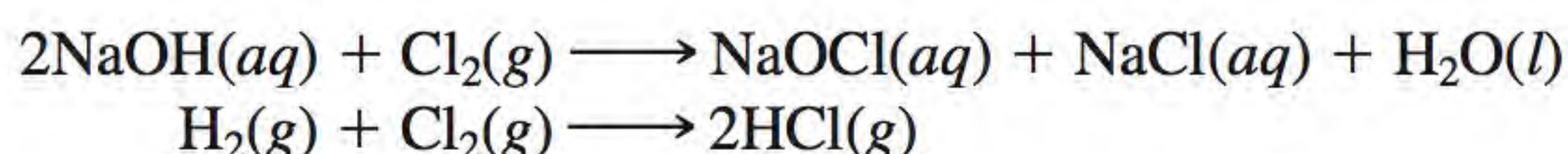
$$\begin{aligned}
&\text{Ânodo (oxidação):} && 2F^- \longrightarrow F_2(g) + 2e^- \\
&\text{Cátodo (redução):} && 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \\
&\text{Reação global:} && 2HF(l) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g)
\end{aligned}$$


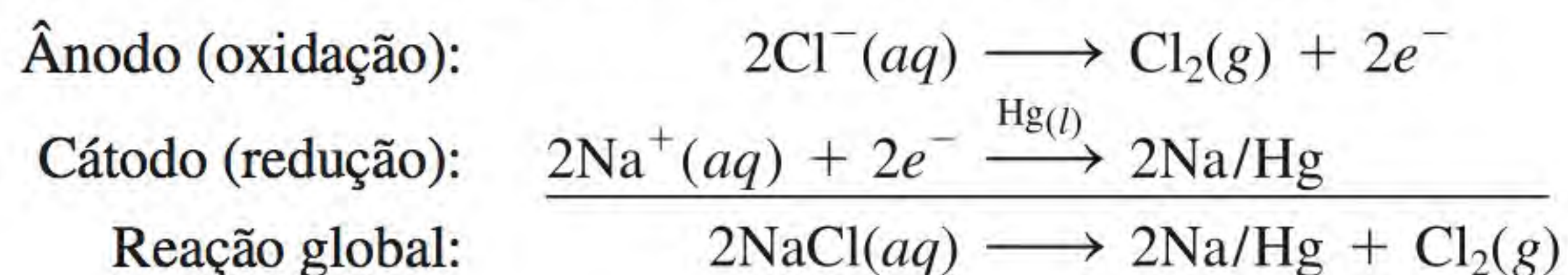

**Figura 22.16** Célula eletrolítica para a obtenção do flúor. Repare que, como o $H_2$ e o $F_2$ formam uma mistura explosiva, estes gases têm de ser separados um do outro.

**Figura 22.17** Célula de mercúrio usada no processo cloro-álcali. O cátodo contém mercúrio. O amálgama sódio-mercúrio é tratado com água fora da célula para produzir hidróxido de sódio e hidrogênio.

O cloro gasoso, $Cl_2$, é obtido industrialmente por eletrólise de NaCl fundido (ver Seção 18.8) ou pelo ***processo cloro-álcali***, *a eletrólise de uma solução aquosa concentrada de NaCl* (chamada salmoura). (*Clor* indica cloro e *álcali* indica um metal alcalino, como o sódio.) Duas células comuns usadas no processo cloro-álcali são a célula de mercúrio e a célula de diafragma. Em ambos os casos, a reação global é:

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\text{eletrólise}} 2NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Como se pode ver, esta reação gera dois produtos secundários úteis, NaOH e $H_2$. As células são desenhadas para separar o cloro molecular da solução de hidróxido de sódio e do hidrogênio molecular a fim de evitar reações secundárias como:

$$2NaOH(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow NaOCl(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$$
$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Estas reações consomem os produtos desejados e podem ser perigosas, pois a mistura de $H_2$ e $Cl_2$ é explosiva.

A Figura 22.17 mostra a célula de mercúrio usada no processo cloro-álcali. O cátodo é um depósito de mercúrio líquido no fundo da célula e o ânodo é feito de grafite ou de titânio revestido de platina. A salmoura circula continuamente na célula como ilustrado no diagrama. As reações nos eletrodos são:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Ânodo (oxidação):} & 2Cl^-(aq) & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & 2Na^+(aq) + 2e^- & \xrightarrow{Hg(l)} & 2Na/Hg \\ \hline \text{Reação global:} & 2NaCl(aq) & \longrightarrow & 2Na/Hg + Cl_2(g) \end{array}$$

onde Na/Hg indica a formação de um amálgama de sódio. O gás cloro gerado desta maneira é muito puro. O amálgama de sódio não reage com a solução salina, mas decompõe-se quando tratado com água pura fora da célula:

$$Na/Hg + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g) + 2Hg(l)$$

Os produtos secundários são o hidróxido de sódio e o hidrogênio. Embora o mercúrio seja reciclado na célula, uma parte dele sempre é despejada com a solução para o ambiente, resultando em poluição com mercúrio. Esta é uma grande desvantagem da célula de mercúrio. A Figura 22.18 mostra a produção industrial do cloro.

As semirreações na célula de diafragma são ilustradas na Figura 22.19. O diafragma de amianto é permeável aos íons, mas não ao cloro e ao hidrogênio gasosos, e assim impede os gases de se misturarem. Durante a eletrólise, aplica-se uma pressão do lado do ânodo para impedir a migração dos íons $OH^-$ do compartimento do cátodo. Adiciona-se periodicamente uma nova solução salina e retira-se a solução de hidróxido de sódio conforme ilustrado. A célula de diafragma não

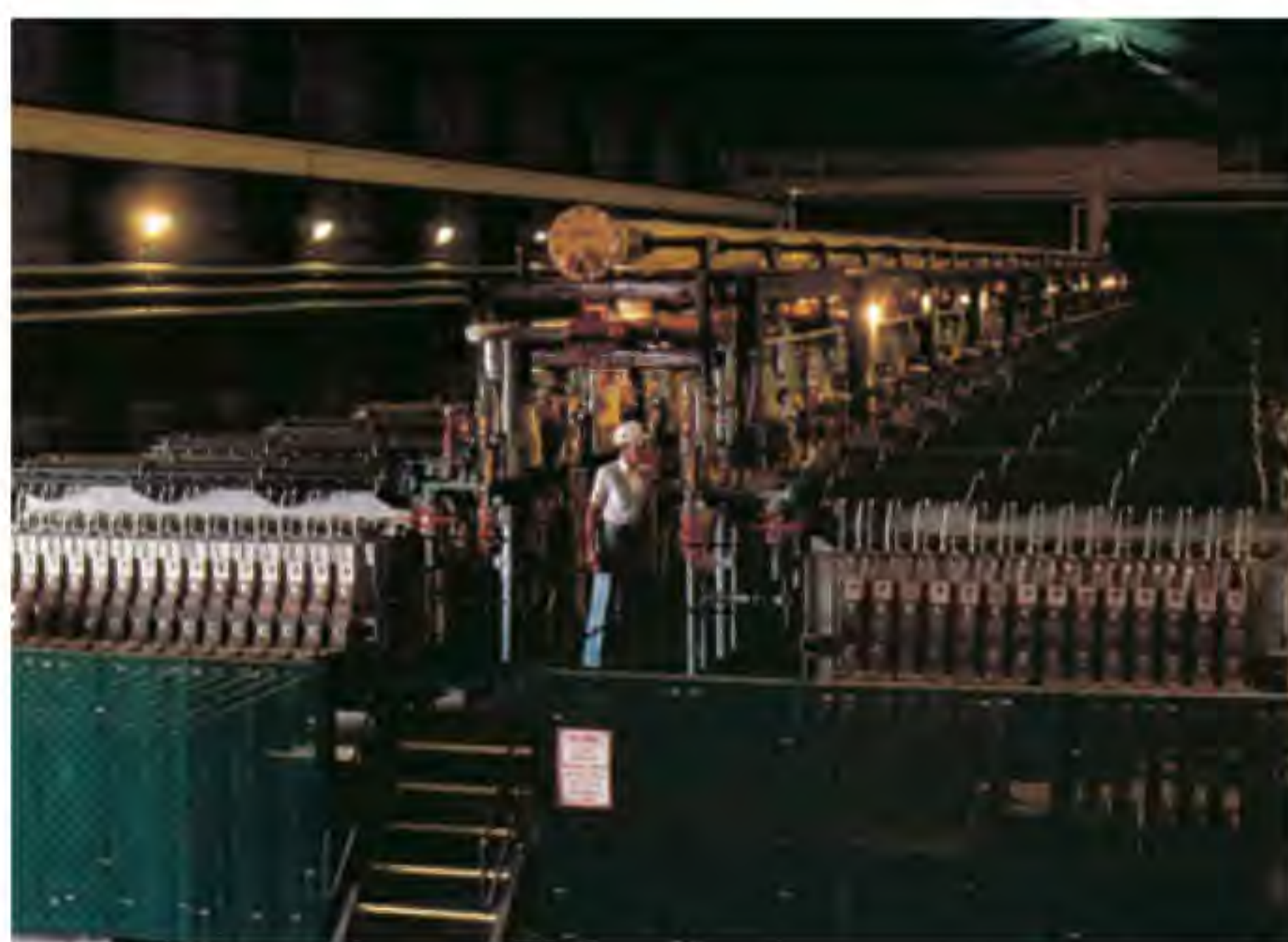
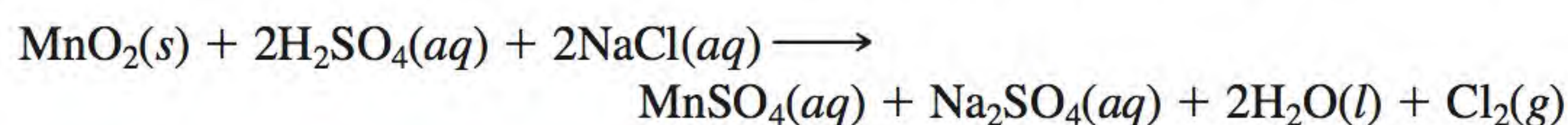



Figura 22.18 Produção industrial de cloro.

apresenta problemas de poluição. A sua principal desvantagem é que a solução de hidróxido de sódio está contaminada com cloreto de sódio que não reagiu.

A obtenção do bromo e do iodo da água do mar por oxidação com cloro foi discutida na Seção 4.4. Em laboratório, o cloro, o bromo e o iodo podem ser obtidos ao aquecer os haletos alcalinos (NaCl, KBr ou KI) em ácido sulfúrico concentrado na presença de óxido de manganês (IV). Uma reação representativa é

Vemos pela Tabela 18.1 que a força oxidante diminui do $Cl_2$ para o $Br_2$ e para o $I_2$.

$$MnO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) + 2NaCl(aq) \longrightarrow MnSO_4(aq) + Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l) + Cl_2(g)$$

## Compostos dos halogênios

A maior parte dos haletos pode ser classificada em duas categorias. Os fluoretos e os cloretos de muitos elementos metálicos, especialmente os pertencentes às famílias dos metais alcalinos ou dos alcalino-terrosos (exceto o berílio), são compostos iônicos. A maior parte dos haletos dos não metais, como o enxofre e o fósforo, são compostos covalentes. Conforme a Figura 4.10, os números de oxidação dos halogênios podem variar de $-1$ a $+7$. A única exceção é o flúor. Como é o elemento mais eletronegativo, o flúor só pode ter dois números de oxidação, 0 (como em $F_2$) e $-1$, nos seus compostos.

### Haletos de hidrogênio

Os haletos de hidrogênio, uma classe importante de compostos dos halogênios, podem ser formados por combinação direta dos elementos:

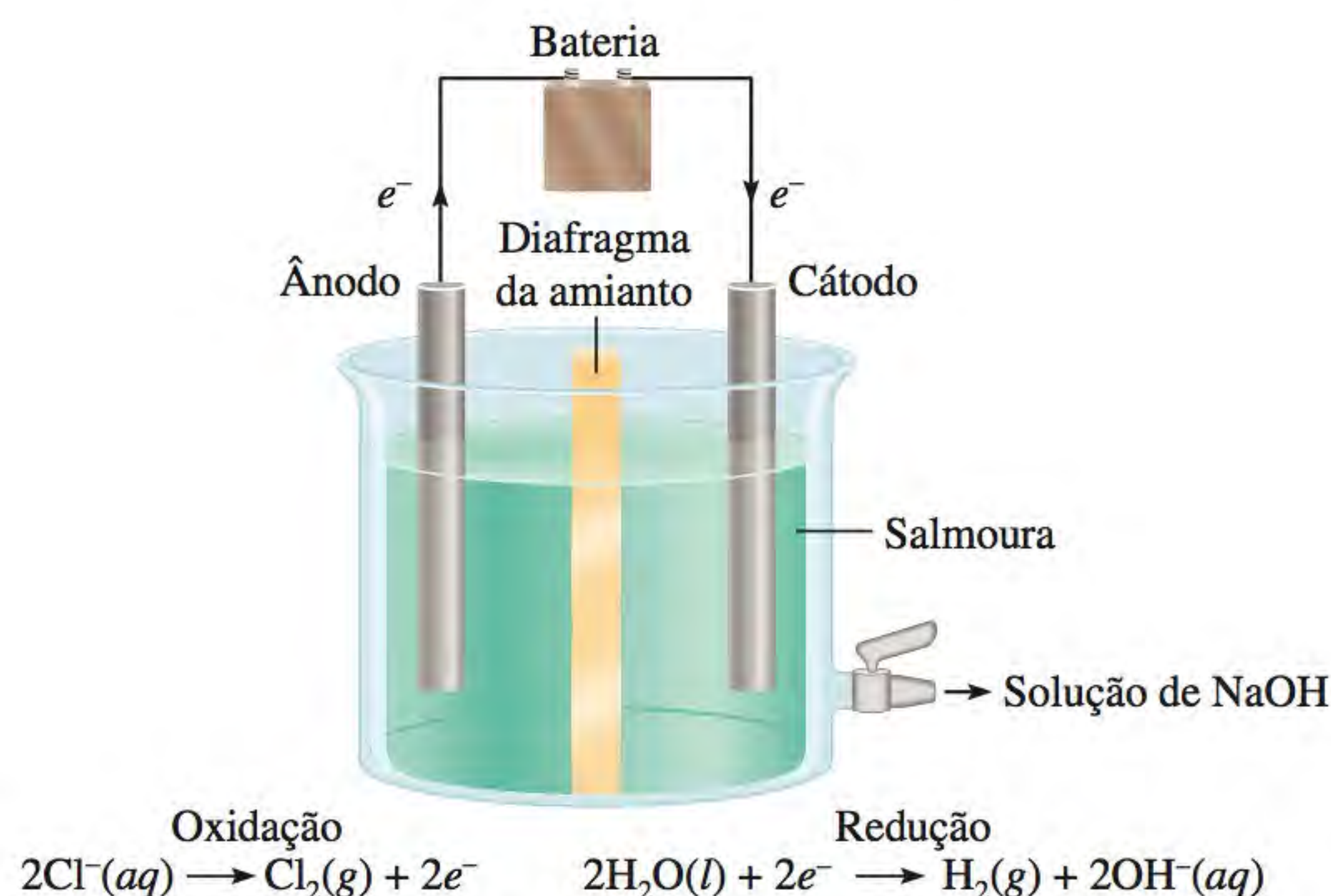
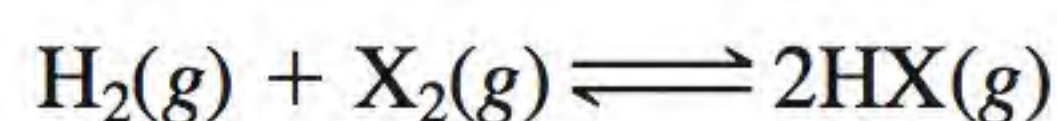
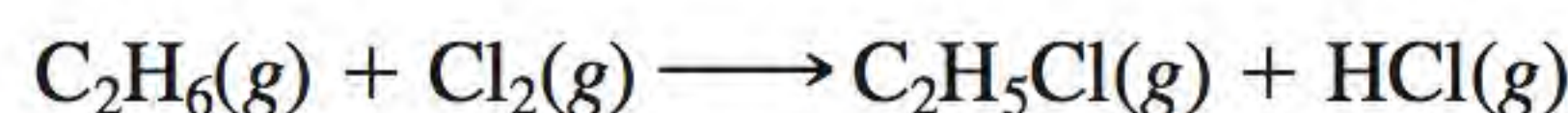
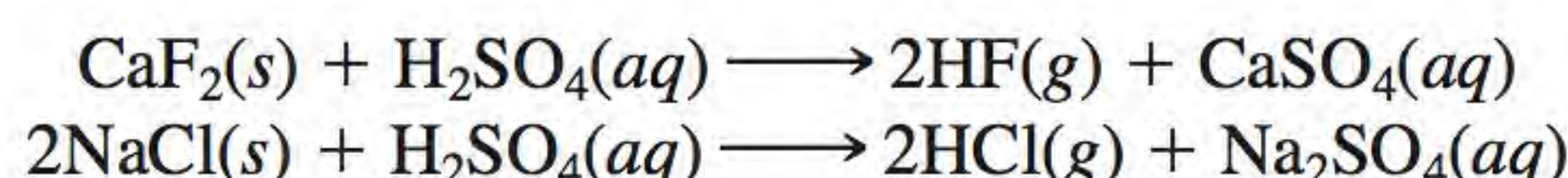
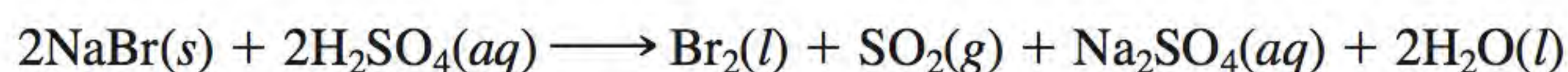
$$H_2(g) + X_2(g) \rightleftharpoons 2HX(g)$$


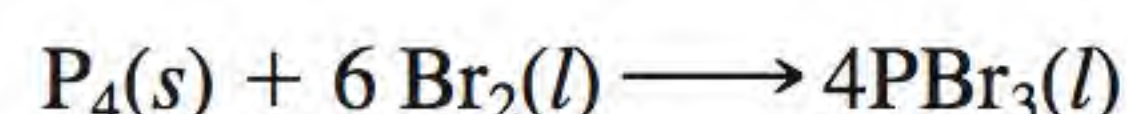

Figura 22.19 Célula de diafragma usada no processo cloro-álcali.

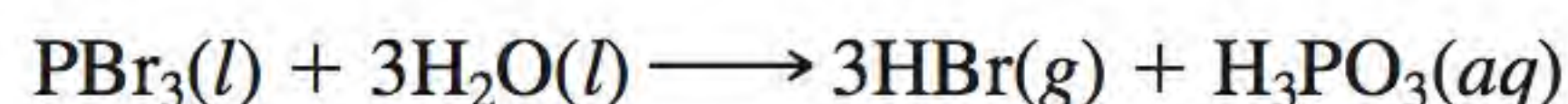
onde X indica um átomo de halogênio. Estas reações (especialmente as que envolvem o $F_2$ e o $Cl_2$) podem dar-se com uma violência explosiva. Na indústria, o cloreto de hidrogênio é obtido como um produto secundário da fabricação de hidrocarbonetos halogenados:

$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$$

Em laboratório, pode-se preparar o fluoreto de hidrogênio ou o cloreto de hidrogênio ao fazer reagir os haletos de metal com ácido sulfúrico concentrado:

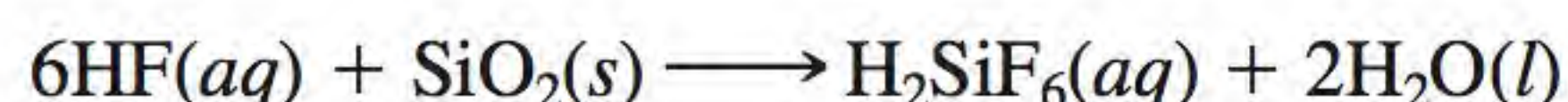
$$CaF_2(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2HF(g) + CaSO_4(aq)$$
$$2NaCl(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2HCl(g) + Na_2SO_4(aq)$$

O brometo de hidrogênio e o iodeto de hidrogênio não podem ser obtidos desta maneira porque são oxidados a bromo e iodo elementares. Por exemplo, a reação entre o NaBr e o $H_2SO_4$ é

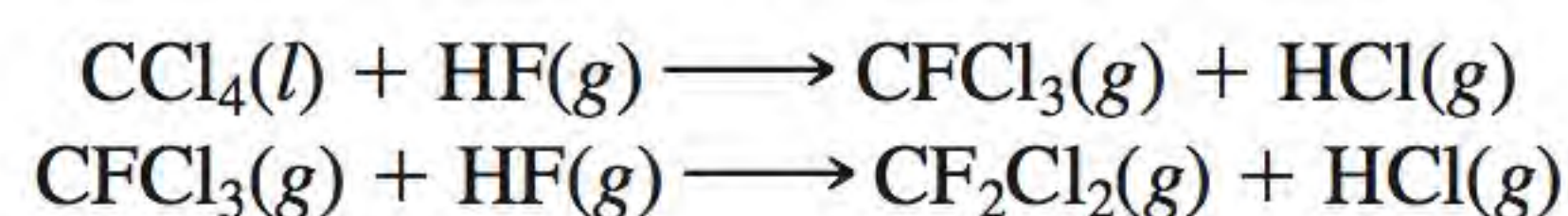
$$2NaBr(s) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

Em vez disso, o brometo de hidrogênio é obtido ao fazer reagir o bromo com fósforo para formar o tribrometo de fósforo:

$$P_4(s) + 6\,Br_2(l) \longrightarrow 4PBr_3(l)$$

A seguir, o brometo é tratado com água para dar HBr:

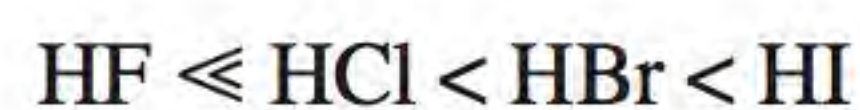
$$PBr_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3HBr(g) + H_3PO_3(aq)$$

O iodeto de hidrogênio pode ser preparado de modo semelhante.

A alta reatividade do HF é demonstrada pelo fato de ele atacar a sílica e os silicatos:

$$6HF(aq) + SiO_2(s) \longrightarrow H_2SiF_6(aq) + 2H_2O(l)$$

Esta propriedade torna o HF conveniente para gravar sobre vidro e é por esta razão que o fluoreto de hidrogênio tem de ser guardado em recipientes de plástico ou de metais inertes (por exemplo, platina). O fluoreto de hidrogênio é usado na fabricação de fréons (ver Capítulo 20); por exemplo,

$$CCl_4(l) + HF(g) \longrightarrow CFCl_3(g) + HCl(g)$$
$$CFCl_3(g) + HF(g) \longrightarrow CF_2Cl_2(g) + HCl(g)$$

Ele também é importante na produção de alumínio (ver Seção 21.7). O cloreto de hidrogênio é empregado na preparação de ácido clorídrico, de cloretos inorgânicos e em diversos processos metalúrgicos. O brometo de hidrogênio e o iodeto de hidrogênio não têm uso industrial significativo.

As soluções aquosas dos haletos de hidrogênio são ácidas. A força dos ácidos aumenta assim:

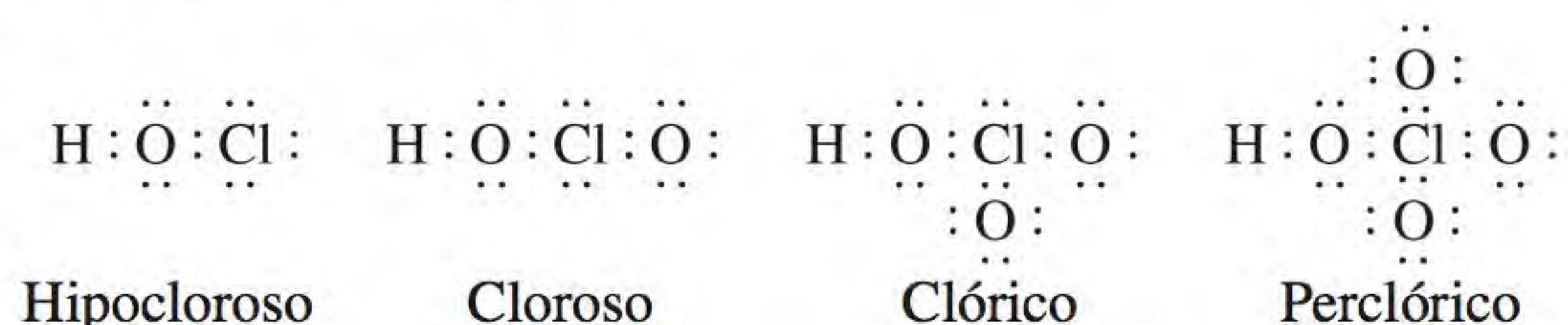
$$HF \ll HCl < HBr < HI$$

## Oxiácidos dos halogênios

Os halogênios também formam uma série de oxiácidos com as seguintes fórmulas gerais:

| $HXO$ | $HXO_2$ | $HXO_3$ | $HXO_4$ |
|---|---|---|---|
| ácido hipo-haloso | ácido haloso | ácido hálico | ácido per-hálico |

O ácido cloroso, $HClO_2$, é o único ácido haloso conhecido. Todos os halogênios, com exceção do flúor, formam ácidos hálicos e *per*-hálicos. As estruturas de Lewis dos oxiácidos do cloro são

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \qquad H:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad H:\ddot{\underset{..}{O}}:\underset{:\underset{..}{O}:}{\ddot{Cl}}:\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad H:\ddot{\underset{..}{O}}:\underset{:\underset{..}{O}:}{\overset{:\ddot{O}:}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{O}}:$$

Hipocloroso Cloroso Clórico Perclórico

Para um dado halogênio, a força do ácido diminui do ácido per-hálico para o ácido hipo-haloso; a explicação desta tendência é discutida na Seção 15.9.

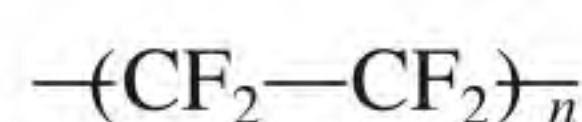
A Tabela 22.5 apresenta alguns dos compostos dos halogênios. O ácido periódico, $HIO_4$, não aparece pois este composto não pode ser isolado na forma pura. Em vez disso, usa-se por vezes a fórmula $H_5IO_6$ para representar o ácido periódico.

## Aplicações dos halogênios

### Flúor

As aplicações dos halogênios e dos seus compostos são muito variadas na indústria, na medicina e em outras áreas. Uma é a fluoretação, a prática de adicionar pequenas quantidades de fluoretos (cerca de 1 ppm em massa), como o NaF, à água potável para reduzir a cárie dental.

Um dos fluoretos inorgânicos mais importantes é o hexafluoreto de urânio, $UF_6$, que é essencial no processo de difusão gasosa para separar os isótopos de urânio (U-235 e U-238). Na indústria, o flúor é usado para produzir o politetrafluoretileno, um polímero mais conhecido por Teflon:

$$-\!\!\left(CF_2-CF_2\right)\!\!-_n$$

onde $n$ é um número grande. O Teflon é usado em isolantes elétricos, plásticos de temperaturas elevadas, utensílios de cozinha, etc.

### Cloro

O cloro tem um papel biológico importante no corpo humano, onde o íon cloreto é o ânion principal nos fluidos intracelular e extracelular. O cloro é muito usado na indústria como agente branqueador para papel e têxteis. O alvejante doméstico contém como ingrediente ativo o hipoclorito de sódio (cerca de 5% em massa), obtido pela reação do cloro com uma solução de hidróxido de sódio a frio:

$$Cl_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + NaClO(aq) + H_2O(l)$$

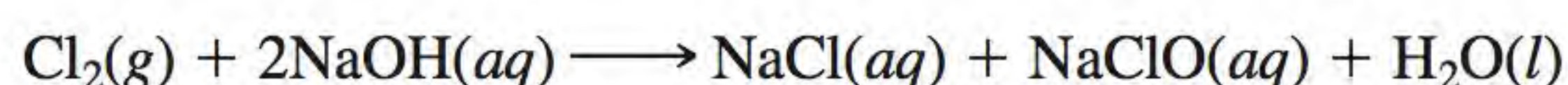
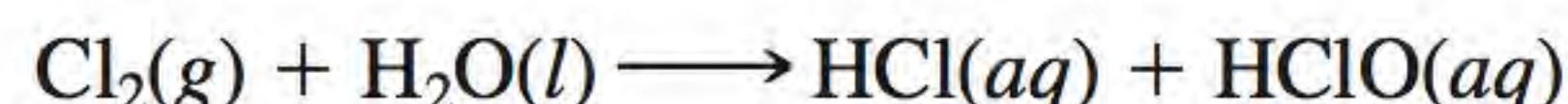



**Tabela 22.5** Compostos comuns dos halogênios*

| Propriedade | F | Cl | Br | I |
|---|---|---|---|---|
| Haleto de hidrogênio | HF (−1) | HCl (−1) | HBr (−1) | HI (−1) |
| Óxidos | $OF_2$ (−1) | $Cl_2O$ (+1)<br>$ClO_2$ (+4)<br>$Cl_2O_7$ (+7) | $Br_2O$ (+1)<br>$BrO_2$ (+4) | $I_2O_5$ (+5) |
| Oxiácidos | HFO (−1) | HClO (+1)<br>$HClO_2$ (+3)<br>$HClO_3$ (+5)<br>$HClO_4$ (+7) | HBrO (+1)<br><br>$HBrO_3$ (+5)<br>$HBrO_4$ (+7) | HIO (+1)<br><br>$HIO_3$ (+5)<br>$H_5IO_6$ (+7) |

* O número entre parênteses indica o número de oxidação do halogênio.

O cloro também é usado para purificar a água e desinfetar piscinas. Quando o cloro se dissolve na água, sofre a seguinte reação:

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$$

Acredita-se que os íons $ClO^-$ destroem as bactérias ao oxidar compostos vitais no seu interior.

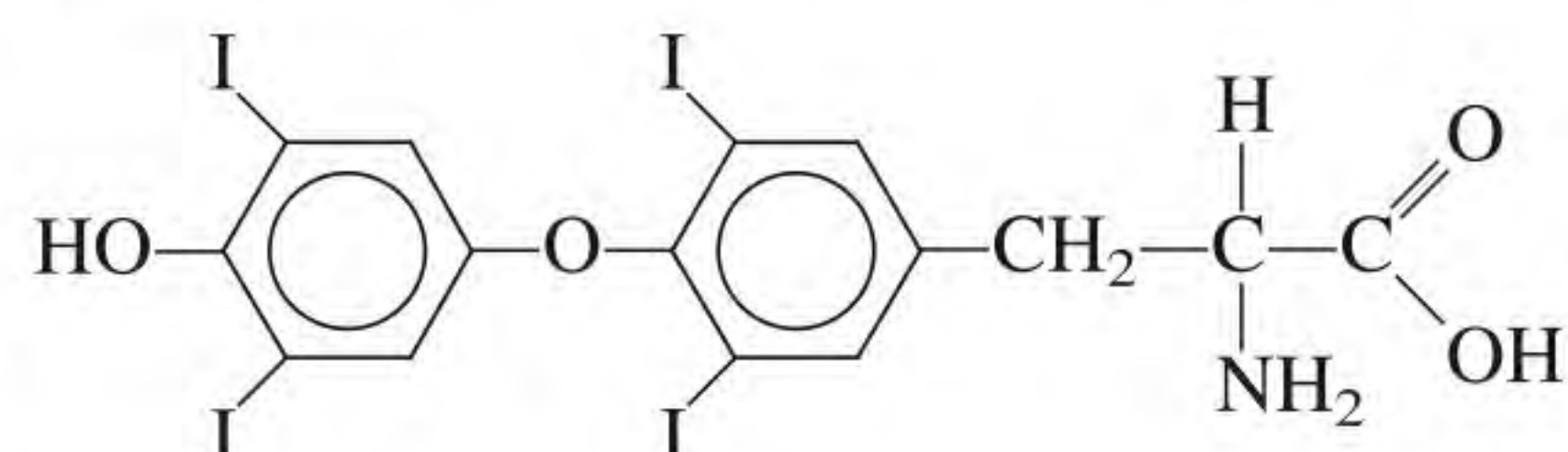
Os metanos clorados, como o tetracloreto de carbono e o clorofórmio, são solventes orgânicos úteis. Usam-se grandes quantidades de cloro para produzir inseticidas, como o DDT. Contudo, devido aos danos que causam ao ambiente, o uso de muitos destes compostos teve de ser banido ou muito restringido. O cloro também é usado para produzir polímeros, como o poli(cloreto de vinila).

### Bromo

Tanto quanto sabemos, os compostos de bromo ocorrem naturalmente apenas em alguns organismos marinhos. A água do mar tem cerca de $1 \times 10^{-3}$ *M* de $Br^-$; portanto, é a fonte principal de bromo. O bromo é empregado na obtenção do dibromoetileno ($BrCH_2CH_2Br$), usado como inseticida e como complexante de chumbo (isto é, para se combinar com o chumbo) na gasolina para evitar que se formem depósitos de chumbo que entupiriam os motores. Verificou-se que o dibromoetileno é um carcinógeno potente.

O bromo combina-se diretamente com a prata para formar o brometo de prata (AgBr), que é usado nos filmes fotográficos.

### Iodo

O iodo não é tão usado como os outros halogênios. Uma solução alcoólica contendo 50% em massa de iodo, conhecida como *tintura de iodo*, é usada em medicina como antisséptico. O iodo é um constituinte essencial do hormônio existente na tireoide, a tiroxina:

A deficiência de iodo na dieta pode resultar no crescimento da glândula tireoide (no que é conhecido como bócio). O sal de cozinha iodado geralmente contém 0,01% de KI ou NaI, que é mais do que suficiente para satisfazer a necessidade de 1 mg de iodo por semana para a formação da tiroxina no corpo humano.

Um composto de iodo que merece ser mencionado é o iodeto de prata, um sólido amarelo-pálido que escurece por exposição à luz. Neste aspecto, ele é semelhante ao brometo de prata. O iodeto de prata é, por vezes, usado na semeadura de nuvens, um processo de indução à chuva em pequena escala (Figura 22.20). A vantagem de usar o iodeto de prata é a de que se tornam disponíveis numerosos núcleos (isto é, partículas pequenas de iodeto de prata nas quais podem se formar cristais de gelo). São produzidos cerca de $10^{15}$ núcleos a partir de 1 g de AgI ao vaporizar uma solução em acetona em uma chama quente. Os núcleos são então dispersos nas nuvens por um avião.

**Figura 22.20** Semeadura de nuvens usando partículas de AgI.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Os átomos de hidrogênio contêm um próton e um elétron e são os átomos mais simples. O hidrogênio combina-se com muitos metais e não metais para formar os hidretos; alguns hidretos são iônicos e outros são covalentes.
2. Há três isótopos de hidrogênio: $^1_1H$, $^2_1H$ (deutério) e $^3_1H$ (trítio). A água pesada contém deutério.
3. Os compostos inorgânicos de carbono importantes são os carbetos; os cianetos, a maioria dos quais são extremamente tóxicos; o monóxido de carbono, também tóxico e um poluente atmosférico; os carbonatos e bicarbonatos; e o dióxido de carbono, um produto final do metabolismo e um componente do ciclo global do carbono.
4. O nitrogênio elementar, $N_2$, contém uma ligação tripla e é muito estável. Os compostos nos quais o nitrogênio tem números de oxidação desde $-3$ a $+5$ são formados entre átomos de nitrogênio e de hidrogênio e/ou oxigênio. A amônia, $NH_3$, é muito usada em fertilizantes.
5. O fósforo branco, $P_4$, é muito tóxico, reativo e inflamável; o fósforo vermelho polimérico, $(P_4)_n$, é mais estável. O fósforo forma óxidos e haletos com números de oxidação desde $+3$ a $+5$ e vários oxiácidos. Os fosfatos são os compostos de fósforo mais importantes.
6. O oxigênio elementar, $O_2$, é paramagnético e contém dois elétrons desemparelhados. O oxigênio forma o ozônio ($O_3$), óxidos ($O^{2-}$), peróxidos ($O_2^{2-}$) e superóxidos ($O_2^-$). É o elemento mais abundante da crosta terrestre e essencial à vida no planeta.
7. O enxofre é extraído da crosta terrestre pelo processo Frasch na forma de líquido fundido. O enxofre existe em várias formas alotrópicas e tem uma variedade de números de oxidação nos seus compostos.
8. O ácido sulfúrico é a pedra fundamental da indústria química. É produzido a partir do enxofre via dióxido de enxofre e a partir do trióxido de enxofre pelo processo de contato.
9. Os halogênios são elementos reativos e tóxicos encontrados apenas combinados com outros elementos. O flúor e o cloro são agentes oxidantes fortes e são obtidos por eletrólise.
10. A reatividade, a toxicidade e a capacidade de oxidar dos halogênios diminuem do flúor para o iodo. Todos os halogênios formam ácidos binários (HX) e uma série de oxiácidos.

## Palavras-chave

# Questões e problemas

## Propriedades gerais dos não metais

### *Questões de revisão*

**22.1** Sem recorrer à Figura 22.1, diga se cada um dos seguintes elementos é um metal, um semimetal ou um não metal: (a) Cs, (b) Ge, (c) I, (d) Kr, (e) W, (f) Ga, (g) Te, (h) Bi.

**22.2** Indique duas propriedades químicas e duas propriedades físicas que distinguem um metal de um não metal.

**22.3** Liste as propriedades físicas e químicas do cloro ($Cl_2$) e do magnésio. Comente as suas diferenças referindo-se ao fato de um ser um metal e o outro um não metal.

**22.4** O carbono é, em geral, classificado como um não metal. Contudo, a grafite usada nos lápis conduz eletricidade. Olhe para um lápis e diga duas propriedades não metálicas da grafite.

## Hidrogênio

### *Questões de revisão*

**22.5** Explique por que o hidrogênio tem uma posição única na Tabela Periódica.

**22.6** Descreva duas preparações laboratoriais e duas industriais do hidrogênio.

**22.7** O hidrogênio apresenta três tipos de ligações nos seus compostos. Descreva cada tipo de ligação e indique um exemplo.

**22.8** O que são hidretos intersticiais?

**22.9** Indique o nome de (a) um hidreto iônico e (b) um hidreto covalente. Em cada caso descreva a preparação e indique a estrutura do composto.

**22.10** Descreva o que se entende por "economia do hidrogênio".

### *Problemas*

**22.11** Os elementos número 17 e 20 formam compostos com o hidrogênio. Escreva as fórmulas destes dois compostos e compare o seu comportamento químico em água.

**22.12** Dê um exemplo do hidrogênio como (a) um agente oxidante e (b) um agente redutor.

**22.13** Compare as propriedades físicas e químicas dos hidretos de cada um dos seguintes elementos: Na, Ca, C, N, O, Cl.

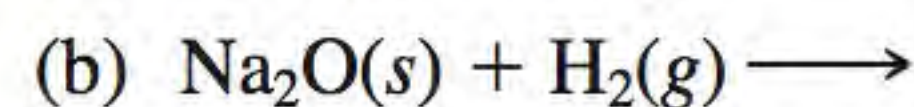
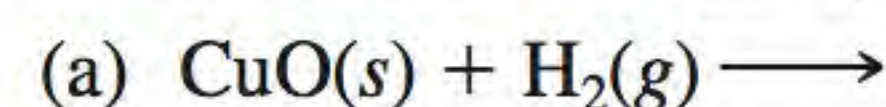
**22.14** Sugira um método físico que lhe permita separar o hidrogênio gasoso do neônio gasoso.

**22.15** Escreva a equação balanceada para a reação entre $CaH_2$ e $H_2O$. Qual é a massa, em gramas, necessária para produzir 26,4 L de $H_2$ a 20°C e 746 mmHg?

**22.16** Quantos quilogramas de água terão de ser processados para obter 2,0 L de deutério a 25°C e 0,90 atm? Suponha que a abundância do deutério seja de 0,015% e a recuperação seja de 80%.

**22.17** Preveja o resultado das seguintes reações:

(a) $CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow$

(b) $Na_2O(s) + H_2(g) \longrightarrow$

**22.18** Partindo de $H_2$, descreva como você prepararia (a) HCl, (b) $NH_3$, (c) LiOH.

## Carbono

### *Questões de revisão*

**22.19** Dê um exemplo de um carbeto e de um cianeto.

**22.20** Como os cianetos são usados em metalurgia?

**22.21** Discuta brevemente a preparação e as propriedades do monóxido de carbono e do dióxido de carbono.

**22.22** O que é o carvão?

**22.23** Explique o que se entende por gaseificação do carvão.

**22.24** Descreva duas diferenças químicas entre o CO e o $CO_2$.

### *Problemas*

**22.25** Descreva a reação entre $CO_2$ e $OH^-$ em termos de uma reação ácido-base de Lewis semelhante à reação apresentada na página 707.

**22.26** Desenhe uma estrutura de Lewis para o íon $C_2^{2-}$.

**22.27** Acerte as seguintes equações:

(a) $Be_2C(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $CaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

**22.28** Ao contrário do $CaCO_3$, o $Na_2CO_3$ não produz $CO_2$ quando aquecido. Por outro lado, o $NaHCO_3$ sofre decomposição térmica produzindo $CO_2$ e $Na_2CO_3$. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação. (b) Como você identificaria o $CO_2$ liberado? [*Sugestão:* trate o gás com água de cal, uma solução aquosa de $Ca(OH)_2$.]

**22.29** Duas soluções têm as etiquetas A e B. A solução A contém $Na_2CO_3$ e a solução B contém $NaHCO_3$. Descreva como você distinguiria as duas soluções se tivesse à sua disposição uma solução de $MgCl_2$. [*Sugestão:* você precisa saber as solubilidades do $MgCO_3$ e do $Mg(HCO_3)_2$.]

**22.30** Dissolveu-se cloreto de magnésio em uma solução contendo bicarbonato de sódio. Por aquecimento, formou-se um precipitado branco. Explique o que causa a precipitação.

**22.31** A adição de algumas gotas de uma solução concentrada de amônia a uma solução de bicarbonato de cálcio causa a formação de um precipitado branco. Escreva a equação balanceada da reação.

**22.32** O hidróxido de sódio é higroscópico, isto é, absorve umidade quando exposto ao ar. Um aluno colocou uma pastilha de NaOH em um vidro de relógio. Alguns dias mais tarde, reparou que a pastilha estava coberta com

um sólido branco. Qual é a identidade deste sólido? (*Sugestão:* o ar contém $CO_2$.)

**22.33** Um pedaço de fita de magnésio aquecida ao rubro continuará a queimar em uma atmosfera de $CO_2$, embora o $CO_2$ não alimente as combustões. Explique.

**22.34** O monóxido de carbono é isoeletrônico com o nitrogênio ($N_2$)?

## Nitrogênio e fósforo

### *Questões de revisão*

**22.35** Descreva uma preparação de nitrogênio laboratorial e uma industrial.

**22.36** O que se entende por fixação de nitrogênio? Descreva um processo de fixação de nitrogênio em uma escala industrial.

**22.37** Descreva uma preparação industrial do fósforo.

**22.38** Por que a molécula $P_4$ é instável?

### *Problemas*

**22.39** O nitrogênio pode ser obtido (a) passando amônia sobre óxido de cobre(II) ao rubro e (b) aquecendo dicromato de amônio [um dos produtos é o óxido de Cr(III)]. Escreva a reação balanceada para cada preparação.

**22.40** Escreva uma equação para a preparação do nitrito de sódio por (a) aquecimento do nitrato de sódio e (b) aquecimento do nitrato de sódio com carbono.

**22.41** O amideto de sódio ($NaNH_2$) reage com água para produzir hidróxido de sódio e amônia. Descreva a reação como uma reação ácido-base de Brønsted.

**22.42** Escreva uma equação para a formação da ureia, $(NH_2)_2CO$, a partir de dióxido de carbono e de amônia. A reação deveria ser realizada a altas ou a baixas pressões para maximizar o rendimento?

**22.43** Alguns agricultores sentem que as trovoadas ajudam a produzir uma colheita melhor. Qual é a base científica para esta crença?

**22.44** A 620 K a densidade do vapor de cloreto de amônio relativa ao hidrogênio nas mesmas condições de pressão e de temperatura é 14,5, embora, de acordo com a sua massa por fórmula, devesse ter uma densidade de vapor de 26,8. Como se explica esta discrepância?

**22.45** Explique, dando um exemplo em cada caso, por que o ácido nitroso pode atuar tanto como agente redutor quanto como agente oxidante.

**22.46** Explique por que o ácido nítrico pode ser reduzido mas não oxidado.

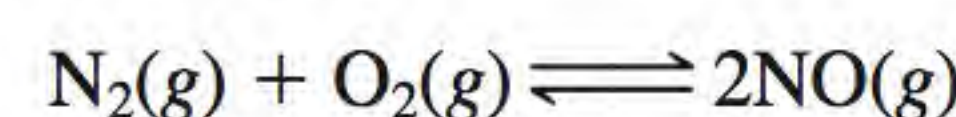
**22.47** Escreva uma equação para os seguintes processos: (a) Por aquecimento, o nitrato de amônio produz óxido nitroso. (b) Por aquecimento, o nitrato de potássio produz nitrito de potássio e oxigênio. (c) Por aquecimento, o nitrato de chumbo produz óxido de chumbo(II), dióxido de nitrogênio ($NO_2$) e oxigênio.

**22.48** Explique por que, em condições normais, a reação do zinco com o ácido nítrico não produz hidrogênio.

**22.49** O nitrito de potássio pode ser produzido ao aquecer uma mistura de nitrato de potássio e carbono. Escreva uma equação para esta reação. Calcule o rendimento teórico de $KNO_2$ produzido ao aquecer 57,0 g de $KNO_3$ com um excesso de carbono.

**22.50** Preveja a geometria do óxido nitroso, $N_2O$, pelo método RPECV e desenhe estruturas de ressonância para a molécula. (*Sugestão:* os átomos estão dispostos como NNO.)

**22.51** Considere a reação

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Sabendo que $\Delta G°$ da reação a 298 K é 173,4 kJ/mol, calcule (a) a energia livre padrão de formação do NO, (b) o $K_P$ da reação e (c) o $K_c$ da reação.

**22.52** Recorrendo ao Apêndice 3, calcule o $\Delta H°$ para a síntese de NO (que é o primeiro passo da fabricação de ácido nítrico) a 25°C:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$

**22.53** Explique por que dois átomos de N podem formar entre si uma ligação dupla ou tripla, enquanto dois átomos de P formam, em geral, apenas ligações simples.

**22.54** A solução resultante da dissolução de 1,645 g de fósforo branco em 75,5 g de $CS_2$ entra em ebulição a 46,709°C, enquanto o $CS_2$ puro entra em ebulição a 46,300°C. A constante de elevação ebulioscópica do $CS_2$ é 2,34°C/*m*. Calcule a massa molar do fósforo branco e dê sua fórmula molecular.

**22.55** Partindo do fósforo elementar, $P_4$, mostre como você prepararia ácido fosfórico.

**22.56** O pentóxido de dinitrogênio é um produto da reação entre o $P_4O_{10}$ e o $HNO_3$. Escreva a equação balanceada dessa reação. Calcule o rendimento teórico de $N_2O_5$ ao fazer reagir 79,4 g de $P_4O_{10}$ com um excesso de $HNO_3$. (*Sugestão:* um dos produtos é $HPO_3$.)

**22.57** Explique por que: (a) o $NH_3$ é mais básico do que o $PH_3$; (b) o $NH_3$ tem uma temperatura de ebulição superior à do $PH_3$; (c) o $PCl_5$ existe mas o $NCl_5$ não; (d) o $N_2$ é mais inerte do que o $P_4$.

**22.58** Qual é a hibridização do fósforo no íon fosfônio, $PH_4^+$?

## Oxigênio e enxofre

### *Questões de revisão*

**22.59** Descreva um procedimento para uma preparação industrial e uma laboratorial de $O_2$.

**22.60** Diga quais são os vários tipos de óxidos que existem ilustrando cada caso com dois exemplos.

**22.61** O peróxido de hidrogênio pode ser obtido ao tratar o peróxido de bário com ácido sulfúrico. Escreva a equação química balanceada desta reação.

**22.62** Descreva o processo Frasch para a obtenção de enxofre.

**22.63** Descreva o processo de contato para a produção de ácido sulfúrico.

**22.64** Como se obtém sulfeto de hidrogênio em laboratório?

## Problemas

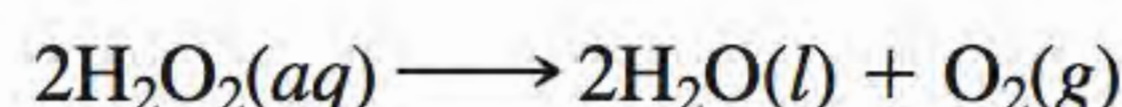
**22.65** Desenhe os diagramas de energia dos orbitais moleculares de $O_2$, $O_2^-$ e de $O_2^{2-}$.

**22.66** Um dos passos envolvidos no consumo do ozônio na estratosfera pelo óxido nítrico pode ser representado como

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

Recorrendo ao Apêndice 3, calcule o $\Delta G°$, $K_P$ e $K_c$ para a reação a 25°C.

**22.67** O peróxido de hidrogênio é instável e decompõe-se facilmente:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Esta reação é acelerada pela luz, pelo calor ou por um catalisador. (a) Explique por que o peróxido de hidrogênio vendido nas drogarias vem em frascos escuros. (b) A concentração das soluções aquosas de peróxido de hidrogênio é expressa em porcentagem em massa. Na decomposição do peróxido de hidrogênio, quantos litros de oxigênio, nas CPTP, podem ser obtidos de 15,0 g de uma solução a 7,50% de peróxido de hidrogênio?

**22.68** Quais são os números de oxidação do O e do F no HFO?

**22.69** O oxigênio forma ligações duplas na molécula $O_2$, enquanto o enxofre forma apenas ligações simples na molécula $S_8$. Explique.

**22.70** Em 2008, produziram-se cerca de 48 milhões de toneladas de ácido sulfúrico nos Estados Unidos. Calcule a quantidade de enxofre (em gramas e em mols) usada na produção dessa quantidade de ácido sulfúrico.

**22.71** O ácido sulfúrico é um agente desidratante. Escreva as equações balanceadas das reações entre o ácido sulfúrico e as seguintes substâncias: (a) HCOOH, (b) $H_3PO_4$, (c) $HNO_3$, (d) $HClO_3$. (*Sugestão:* o ácido sulfúrico não se decompõe na sua ação desidratante.)

**22.72** Calcule a quantidade de $CaCO_3$ (em gramas) necessária para reagir com 50,6 g de $SO_2$ emitidos por uma usina de produção de energia.

**22.73** Explique por que a molécula $SF_6$ existe mas a molécula $OF_6$ não.

**22.74** Diga por que não é possível preparar $SCl_6$, nem $SBr_6$, nem $SI_6$.

**22.75** Compare as propriedades físicas e químicas de $H_2O$ e de $H_2S$.

**22.76** Pode-se remover o mau cheiro da água contendo sulfeto de hidrogênio pela ação do cloro. A reação é:

$$H_2S(aq) + Cl_2(aq) \longrightarrow 2HCl(aq) + S(s)$$

Se o conteúdo em sulfeto de hidrogênio da água contaminada for de 22 ppm em massa, calcule a quantidade de cloro (em gramas) necessária para remover todo o $H_2S$ de $2,0 \times 10^2$ galões de água (1 galão = 3,785 L).

**22.77** Descreva duas reações em que o ácido sulfúrico atue como agente oxidante.

**22.78** O ácido sulfúrico concentrado reage com o iodeto de sódio produzindo iodo molecular, sulfeto de hidrogênio e hidrogenossulfato de sódio. Escreva a equação balanceada dessa reação.

## Halogênios

### *Questões de revisão*

**22.79** Descreva um método de obtenção industrial de cada um dos halogênios.

**22.80** Indique as aplicações principais dos halogênios.

### *Problemas*

**22.81** Os cloretos metálicos podem ser obtidos de várias maneiras: (a) por combinação direta do metal com o cloro, (b) pela reação do metal com ácido clorídrico, (c) por neutralização ácido-base, (d) por tratamento do carbonato do metal com ácido clorídrico, (e) por uma reação de precipitação. Dê um exemplo de cada tipo de preparação.

**22.82** O ácido sulfúrico é mais fraco do que o ácido clorídrico. No entanto, quando se adiciona ácido sulfúrico ao cloreto de sódio, cloreto de hidrogênio é liberado. Explique.

**22.83** Mostre que o cloro, o bromo e o iodo são muito semelhantes referindo-se ao seu comportamento (a) com o hidrogênio, (b) na produção dos sais de prata, (c) como agentes oxidantes e (d) com o hidróxido de sódio. (e) Em que aspectos o flúor não é um halogênio típico?

**22.84** Encheu-se um tanque com capacidade para 375 galões com água contendo 167 g de bromo sob a forma de íons $Br^-$. Quantos litros de cloro gasoso a 1,00 atm e 20°C serão necessários para oxidar todo o brometo a bromo molecular?

**22.85** Desenhe as estruturas de (a) $(HF)_2$ e de (b) $HF_2^-$.

**22.86** Pode-se preparar o fluoreto de hidrogênio pela reação do ácido sulfúrico com o fluoreto de sódio. Diga por que o brometo de hidrogênio não pode ser obtido pela reação do mesmo ácido com o brometo de sódio.

**22.87** Uma solução aquosa de sulfato de cobre(II) é azul. Ao adicionar uma solução aquosa de fluoreto de potássio a uma solução de $CuSO_4$, forma-se um precipitado verde. Mas ao adicionar uma solução aquosa de cloreto de potássio, forma-se uma solução verde-claro. Explique o que acontece em cada caso.

**22.88** Que volume de vapor de bromo ($Br_2$) medido a 100°C e à pressão de 700 mmHg seria obtido se 2,00 L de cloro ($Cl_2$) seco medidos a 15°C e 760 mmHg fossem absorvidos por uma solução de brometo de potássio?

**22.89** Use o método RPECV para prever as geometrias das seguintes espécies: (a) $I_3^-$, (b) $SiCl_4$, (c) $PF_5$, (d) $SF_4$.

**22.90** O pentóxido de iodo, $I_2O_5$, é por vezes usado para remover o monóxido de carbono do ar pela formação de dióxido de carbono e de iodo. Escreva a equação balanceada dessa reação e identifique as espécies que são oxidadas e as que são reduzidas.

## Problemas adicionais

**22.91** Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) Aquecendo ácido fosforoso obtém-se ácido fosfórico e fosfina ($PH_3$). (b) O carbeto de lítio reage com ácido clorídrico para dar cloreto de lítio e metano. (c) Borbulhando HI gasoso em uma solução aquosa de $HNO_2$, obtém-se iodo e óxido nítrico. (d) O sulfeto de hidrogênio é oxidado pelo cloro para dar HCl e $SCl_2$.

**22.92** Qual dos seguintes compostos tem maior caráter iônico? $PCl_5$, $SiCl_4$, $CCl_4$, $BCl_3$ (b) Qual dos seguintes íons tem menor raio iônico? $F^-$, $C^{4-}$, $N^{3-}$, $O^{2-}$ (c) Qual dos seguintes átomos tem maior energia de ionização? F, Cl, Br, I (d) Qual dos seguintes óxidos é mais ácido? $H_2O$, $SiO_2$, $CO_2$.

**22.93** Tanto o $N_2O$ quanto o $O_2$ alimentam as combustões. Sugira um teste físico e outro químico que permita distinguir os dois gases.

**22.94** Qual é a variação do número de oxidação na seguinte reação?

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

**22.95** Descreva a ligação no íon $C_2^{2-}$ em termos da teoria dos orbitais moleculares.

**22.96** Partindo do óxido de deutério ($D_2O$), descreva como você prepararia (a) NaOD, (b) DCl, (c) $ND_3$, (d) $C_2D_2$, (e) $CD_4$, (f) $D_2SO_4$.

**22.97** O $PCl_5$ sólido existe como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$. Desenhe as estruturas de Lewis para estes íons. Diga qual é a hibridização dos átomos de P.

**22.98** Considere o processo de Frasch. (a) Como é possível aquecer água acima de 100°C sem que ela se transforme em vapor? (b) Por que a água é bombeada para baixo no tubo mais externo? (c) Por que a escavação de uma mina para a extração do enxofre seria uma forma perigosa de obter o elemento?

**22.99** Preveja as propriedades físicas e químicas do astato, um elemento radioativo e o último membro do Grupo 17.

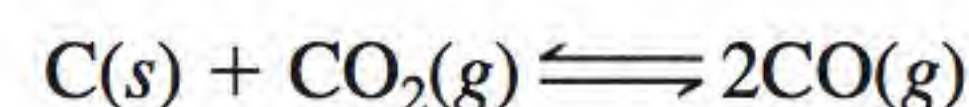
**22.100** Os lubrificantes usados nos relógios geralmente contêm hidrocarbonetos de cadeia longa. A oxidação pelo ar forma polímeros sólidos que eventualmente diminuem a eficiência dos lubrificantes. Acredita-se que um dos passos iniciais da oxidação é a remoção de um átomo de hidrogênio (abstração de hidrogênio). A substituição dos átomos de hidrogênio nas posições reativas por átomos de deutério reduz substancialmente a velocidade global da oxidação. Por quê? (*Sugestão:* considere o efeito cinético isotópico.)

**22.101** Como tornar as lâmpadas translúcidas? (*Sugestão:* considere a ação do ácido fluorídrico sobre o vidro, que é feito de dióxido de silício.)

**22.102** A vida evolui para se adaptar ao seu ambiente. A este respeito, explique por que a vida necessita mais frequentemente de oxigênio para a sobrevivência, em vez do nitrogênio, que é mais abundante.

**22.103** Conforme mencionado no Capítulo 3, o nitrato de amônio é o fertilizante com nitrogênio mais importante do mundo. Dados ar e água como matérias-primas e com quaisquer equipamentos e catalisadores à sua disposição, descreva como você prepararia nitrato de amônio. Enumere as condições sob as quais você poderia aumentar o rendimento de cada etapa.

**22.104** Conforme apresentado na Seção 21.2, a redução dos óxidos de ferro é realizada usando monóxido de carbono como um agente redutor. Começando com coque em um alto-forno, o seguinte equilíbrio desempenha um papel-chave na extração de ferro:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Use os dados do Apêndice 3 para calcular a constante de equilíbrio a 25°C e 1000°C. Pressuponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são independentes da temperatura.

**22.105** Pressupondo um comportamento ideal, calcule a densidade de HF gasoso no seu ponto de ebulição normal (19,5°C). A densidade medida experimentalmente sob as mesmas condições é de 3,10 g/L. Justifique a discrepância entre o valor calculado por você e o resultado experimental.

**22.106** Fez-se a combustão de uma amostra de 10,0 g de fósforo branco em excesso de oxigênio. O produto foi dissolvido em água suficiente para obter 500 mL de solução. Calcule o pH da solução a 25°C.

# 23 Química dos metais de transição e compostos de coordenação



Os íons de cobre implantados em $Al_2O_3$ emitem radiação visível quando são excitados por luz UV. A cor da luz pode ser alterada adicionando pequenas quantidades de outros elementos.

## Neste capítulo

- Vamos abordar primeiro as propriedades gerais dos metais de transição, focando as suas configurações eletrônicas e os estados de oxidação. (23.1)
- Em seguida estudamos a química de dois metais de transição representativos – o ferro e o cobre. (23.2)
- Depois consideramos as características gerais dos compostos de coordenação em termos da natureza dos ligantes, bem como analisamos a nomenclatura desses compostos. (23.3)
- Vemos que a estrutura dos compostos de coordenação pode dar origem a isômeros geométricos e/ou ópticos. Vamos conhecer a utilização de um polarímetro no estudo de isômeros ópticos. (23.4)
- A teoria do campo cristalino explica satisfatoriamente a origem da cor e das propriedades magnéticas dos complexos octaédricos, tetraédricos e quadrado-planares. (23.5)
- Vamos examinar a reatividade dos compostos de coordenação e aprender que eles podem ser classificados como complexos lábeis ou inertes em relação a reações de troca de ligantes. (23.6)
- Terminamos o capítulo abordando várias aplicações dos compostos de coordenação. (23.7)

Os elementos da Tabela Periódica, nos quais as subcamadas *d* e *f* são gradualmente preenchidas, são chamados de elementos de transição. Há cerca de 50 elementos de transição e estes têm propriedades muito variadas e fascinantes. Analisar todos os elementos de transição está além do escopo deste livro. Por isso, limitaremos a nossa discussão aos elementos de transição que têm subcamadas *d* parcialmente preenchidas e à sua propriedade mais comum – a tendência para formar íons complexos.

## 23.1 Propriedades dos metais de transição

Em geral os metais de transição têm subcamadas *d* parcialmente preenchidas ou originam íons com subcamadas *d* parcialmente preenchidas (Figura 23.1). (Os metais do Grupo 12 – Zn, Cd e Hg – não têm esta configuração eletrônica característica e, embora sejam por vezes chamados de metais de transição, na realidade eles não pertencem a esta categoria.) Este atributo é responsável por propriedades notáveis, incluindo uma coloração distinta, a formação de compostos paramagnéticos, a atividade catalítica e, em especial, uma grande tendência para formar íons complexos. Neste capítulo, focaremos os elementos da primeira série, do escândio ao cobre, os metais de transição mais comuns. A Tabela 23.1 lista algumas de suas propriedades.

À medida que prosseguimos ao longo de um período da esquerda para a direita, os números atômicos aumentam, elétrons são adicionados à camada mais externa e a carga nuclear aumenta pela adição de prótons. Nos elementos do terceiro período – do sódio ao argônio – os elétrons mais externos blindam fracamente uns aos outros da carga nuclear extra. Assim, os raios atômicos diminuem rapidamente do sódio para o argônio e as eletronegatividades e as energias de ionização aumentam uniformemente (ver Figuras 8.5, 8.11 e 9.5).

Para os metais de transição, as tendências são diferentes. Olhando para a Tabela 23.1 vemos que a carga nuclear aumenta do escândio para o cobre, mas os elétrons estão sendo adicionados à subcamada 3*d* mais interna. Estes elétrons 3*d* blindam os elétrons 4*s* da carga nuclear crescente com mais eficácia do que os elétrons da camada mais externa se blindam uns aos outros, assim, os raios atômicos não diminuem de maneira acentuada. Pela mesma razão, as eletronegatividades e as energias de ionização aumentam apenas ligeiramente do escândio para o cobre em comparação com os aumentos do sódio para o argônio.

| 1 1A | 2 2A | 3 3B | 4 4B | 5 5B | 6 6B | 7 7B | 8 | 9 8B | 10 | 11 1B | 12 2B | 13 3A | 14 4A | 15 5A | 16 6A | 17 7A | 18 8A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 **H** | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 **He** |
| 3 **Li** | 4 **Be** | | | | | | | | | | | 5 **B** | 6 **C** | 7 **N** | 8 **O** | 9 **F** | 10 **Ne** |
| 11 **Na** | 12 **Mg** | | | | | | | | | | | 13 **Al** | 14 **Si** | 15 **P** | 16 **S** | 17 **Cl** | 18 **Ar** |
| 19 **K** | 20 **Ca** | 21 **Sc** | 22 **Ti** | 23 **V** | 24 **Cr** | 25 **Mn** | 26 **Fe** | 27 **Co** | 28 **Ni** | 29 **Cu** | 30 **Zn** | 31 **Ga** | 32 **Ge** | 33 **As** | 34 **Se** | 35 **Br** | 36 **Kr** |
| 37 **Rb** | 38 **Sr** | 39 **Y** | 40 **Zr** | 41 **Nb** | 42 **Mo** | 43 **Tc** | 44 **Ru** | 45 **Rh** | 46 **Pd** | 47 **Ag** | 48 **Cd** | 49 **In** | 50 **Sn** | 51 **Sb** | 52 **Te** | 53 **I** | 54 **Xe** |
| 55 **Cs** | 56 **Ba** | 57 **La** | 72 **Hf** | 73 **Ta** | 74 **W** | 75 **Re** | 76 **Os** | 77 **Ir** | 78 **Pt** | 79 **Au** | 80 **Hg** | 81 **Tl** | 82 **Pb** | 83 **Bi** | 84 **Po** | 85 **At** | 86 **Rn** |
| 87 **Fr** | 88 **Ra** | 89 **Ac** | 104 **Rf** | 105 **Db** | 106 **Sg** | 107 **Bh** | 108 **Hs** | 109 **Mt** | 110 **Ds** | 111 **Rg** | 112 **Cn** | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |

**Figura 23.1** Os metais de transição (quadrados mais claros). Repare que embora os elementos do Grupo 12 (Zn, Cd e Hg) sejam descritos como metais de transição por alguns químicos, nem os metais nem os seus íons possuem subcamadas *d* parcialmente preenchidas.

**Tabela 23.1** Configurações eletrônicas e outras propriedades dos metais da primeira série de transição

| | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Configuração eletrônica | | | | | | | | | |
| M | $4s^23d^1$ | $4s^23d^2$ | $4s^23d^3$ | $4s^13d^5$ | $4s^23d^5$ | $4s^23d^6$ | $4s^23d^7$ | $4s^23d^8$ | $4s^13d^{10}$ |
| $M^{2+}$ | – | $3d^2$ | $3d^3$ | $3d^4$ | $3d^5$ | $3d^6$ | $3d^7$ | $3d^8$ | $3d^9$ |
| $M^{3+}$ | [Ar] | $3d^1$ | $3d^2$ | $3d^3$ | $3d^4$ | $3d^5$ | $3d^6$ | $3d^7$ | $3d^8$ |
| Eletronegatividade | 1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 1,5 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| Energia de ionização (kJ/mol) | | | | | | | | | |
| Primeira | 631 | 658 | 650 | 652 | 717 | 759 | 760 | 736 | 745 |
| Segunda | 1235 | 1309 | 1413 | 1591 | 1509 | 1561 | 1545 | 1751 | 1958 |
| Terceira | 2389 | 2650 | 2828 | 2986 | 3250 | 2956 | 3231 | 3393 | 3578 |
| Raio (pm) | | | | | | | | | |
| M | 162 | 147 | 134 | 130 | 135 | 126 | 125 | 124 | 128 |
| $M^{2+}$ | – | 90 | 88 | 85 | 80 | 77 | 75 | 69 | 72 |
| $M^{3+}$ | 81 | 77 | 74 | 64 | 66 | 60 | 64 | – | – |
| Potencial padrão de redução (V)* | −2,08 | −1,6 | −1,2 | −0,74 | −1,18 | −0,44 | −0,28 | −0,25 | 0,34 |

* A semirreação é $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$ (exceto para Sc e Cr, onde os íons são $Sc^{3+}$ e $Cr^{3+}$, respectivamente).

Embora os metais de transição sejam menos eletropositivos (ou mais eletronegativos) do que os metais alcalinos ou alcalino-terrosos, os seus potenciais padrão de redução sugerem que todos eles, com exceção do cobre, devem reagir com os ácidos fortes, como o ácido clorídrico, para produzir hidrogênio. Contudo, a maioria dos metais de transição são inertes em relação aos ácidos ou reagem com eles lentamente devido a uma camada protetora de óxido. Um caso típico é o crômio: apesar de o seu potencial padrão de redução ser bastante negativo, ele é quimicamente inerte devido à formação do óxido de crômio(III) na sua superfície. Consequentemente, o crômio é usado como uma camada protetora e não corrosiva sobre outros metais. Nos pára-choques e acabamentos dos automóveis, a cromagem tem um propósito funcional bem como decorativo.

## Propriedades físicas gerais

A maior parte dos metais de transição tem uma estrutura de empacotamento compacto (ver Figura 11.29) na qual cada átomo tem um número de coordenação 12. Além disso, estes elementos têm raios atômicos relativamente pequenos. O efeito combinado do empacotamento compacto e das dimensões atômicas reduzidas resulta em ligações metálicas fortes. Por isso, os metais de transição têm densidades mais elevadas, pontos de fusão e pontos de ebulição mais altos e maiores calores de fusão e de vaporização do que os metais dos Grupos 1, 2 e 12 (Tabela 23.2).

## Configurações eletrônicas

As configurações eletrônicas dos metais da primeira série de transição foram discutidas na Seção 7.9. O cálcio tem a configuração eletrônica [Ar] $4s^2$. Do escândio até o cobre, os elétrons são adicionados aos orbitais $3d$. Assim, a configuração eletrônica mais externa do escândio é $4s^23d^1$, a do titânio é $4s^23d^2$ e assim por diante. As duas exceções são o crômio e o cobre, cujas configurações eletrônicas mais externa são $4s^13d^5$ e $4s^13d^{10}$, respectivamente. Estas irregularidades são o resultado da estabilidade extra associada a subcamadas $3d$ semipreenchidas e totalmente preenchidas.

**Tabela 23.2** Propriedades físicas dos elementos desde o K até o Zn

| | 1 | 2 | Metais de transição | | | | | | | | | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Raio atômico (pm) | 227 | 197 | 162 | 147 | 134 | 130 | 135 | 126 | 125 | 124 | 128 | 138 |
| Ponto de fusão (°C) | 63,7 | 838 | 1539 | 1668 | 1900 | 1875 | 1245 | 1536 | 1495 | 1453 | 1083 | 419,5 |
| Ponto de ebulição (°C) | 760 | 1440 | 2730 | 3260 | 3450 | 2665 | 2150 | 3000 | 2900 | 2730 | 2595 | 906 |
| Densidade ($g/cm^3$) | 0,86 | 1,54 | 3,0 | 4,51 | 6,1 | 7,19 | 7,43 | 7,86 | 8,9 | 8,9 | 8,96 | 7,14 |

Quando os metais da primeira série de transição formam cátions, os elétrons são removidos primeiro dos orbitais 4*s* e depois dos orbitais 3*d*. (Essa é a ordem oposta em que os orbitais são preenchidos nos átomos.) Por exemplo, a configuração eletrônica mais externa do $Fe^{2+}$ é $3d^6$, não $4s^23d^4$.

### Revisão de conceitos

Localize os átomos e os íons de metais de transição na Tabela Periódica apresentada a seguir. Átomos: (1) $[Kr]5s^24d^5$. (2) $[Xe]6s^24f^{14}5d^4$. Íons: (3) $[Ar]3d^3$ (um íon +4). (4) $[Xe]4f^{14}5d^8$ (um íon +3). (Ver Tabela 7.3.)

## Estados de oxidação

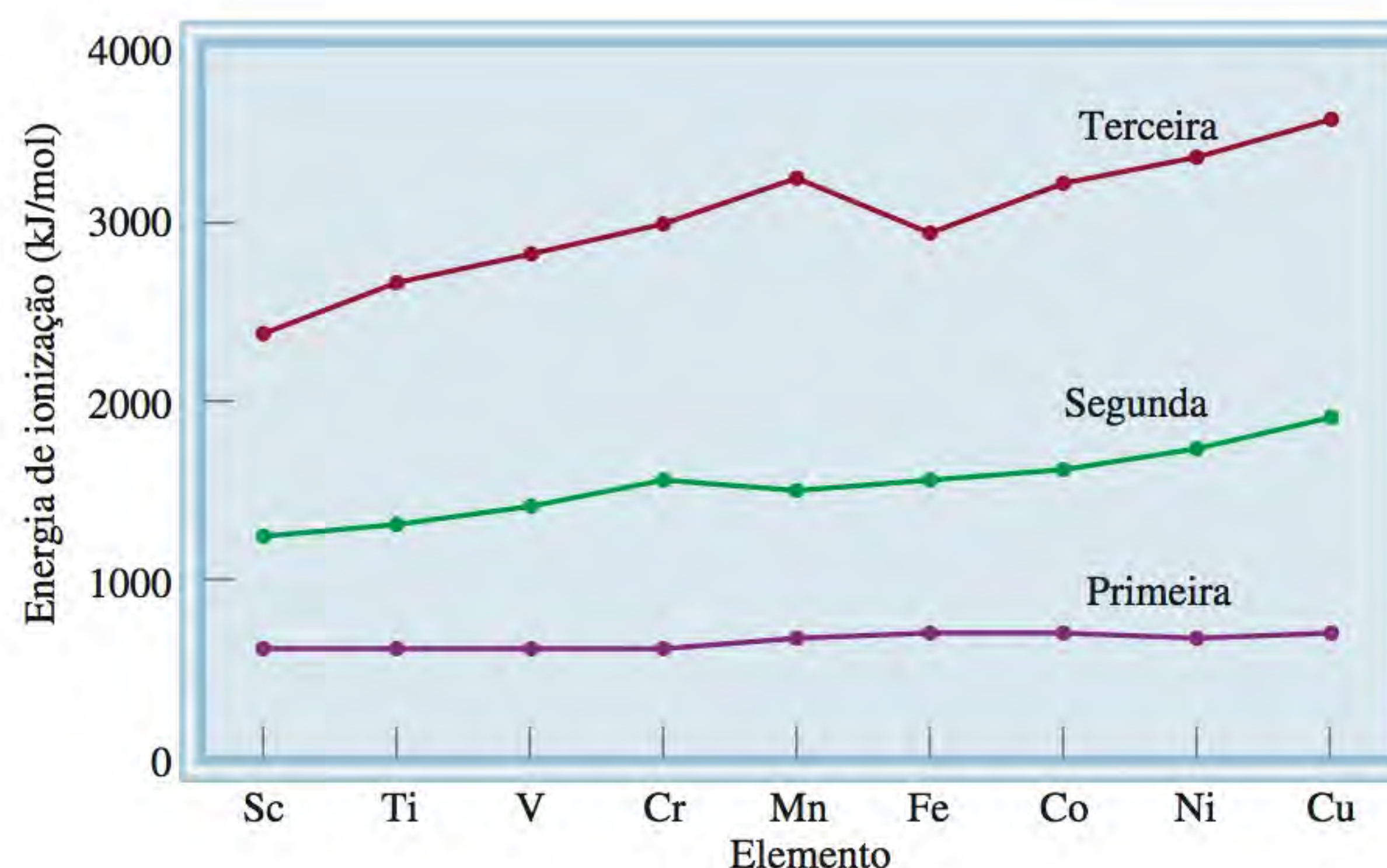
Os metais de transição exibem estados de oxidação variáveis nos seus compostos. A Figura 23.2 mostra os estados de oxidação desde o escândio até o cobre. Repare que os estados de oxidação comuns para cada elemento incluem +2, +3, ou ambos. Os estados de oxidação +3 são mais estáveis no princípio da série, enquanto para o fim da série os estados de oxidação +2 são mais estáveis. A razão para esta tendência pode ser compreendida examinando os gráficos de energia de ionização da Figura 23.3. Em geral, as energias de ionização aumentam gradualmente da esquerda para a direita. Contudo, a terceira energia de ionização (quando um elétron é removido de um orbital 3*d*) aumenta mais rapidamente do que a primeira ou a segunda energia de ionização. Como mais energia é necessária para remover o terceiro elétron dos metais próximos do fim da série do que dos do princípio, os metais próximos do fim tendem a formar íons $M^{2+}$ e não íons $M^{3+}$.

O estado de oxidação mais alto de um metal de transição é +7 para o manganês ($4s^23d^5$). Para os elementos à direita do Mn (Fe a Cu), os números de oxidação são mais baixos. Os metais de transição geralmente exibem os seus estados de oxidação mais altos em compostos com elementos muito eletronegativos, como o oxigênio e o flúor – por exemplo, $V_2O_5$, $CrO_3$ e $Mn_2O_7$.

Lembre-se de que os óxidos em que o metal tem um número de oxidação elevado são covalentes e ácidos, enquanto aqueles em que o metal tem um número de oxidação baixo são iônicos e básicos (ver Seção 15.11).

**Figura 23.2** Os estados de oxidação dos metais da primeira série de transição. Os números de oxidação mais estáveis estão em vermelho. O estado de oxidação zero aparece em alguns compostos, como o $Ni(CO)_4$ e o $Fe(CO)_5$.

| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | +7 | | | | |
| | | | +6 | +6 | +6 | | | |
| | | +5 | +5 | +5 | +5 | | | |
| | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | | |
| +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 |
| | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 |
| | | | | | | | | +1 |

**Figura 23.3** Variação da primeira, segunda e terceira energia de ionização para os metais da primeira série de transição.

## 23.2 Química do ferro e do cobre

A Figura 23.4 mostra os metais da primeira série de transição. Nesta seção, vamos examinar sucintamente a química de dois destes elementos – o ferro e o cobre – destacando sua ocorrência, preparação, aplicações e compostos importantes.

### Ferro

Depois do alumínio, o ferro é o metal mais abundante na crosta terrestre (6,2% em massa). Encontra-se em vários minérios e alguns dos mais importantes são a *hematita*, $Fe_2O_3$, a *siderita*, $FeCO_3$, e a *magnetita*, $Fe_3O_4$ (Figura 23.5).

A preparação do ferro em um alto-forno e a fabricação do aço foram discutidos na Seção 21.2. O ferro puro é um metal cinzento, não muito duro, e um elemento essencial para os sistemas vivos.

O ferro reage com o ácido clorídrico para dar hidrogênio:

$$Fe(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Escândio (Sc)

Titânio (Ti)

Vanádio (V)

Crômio (Cr)

Manganês (Mn)

Ferro (Fe)

Cobalto (Co)

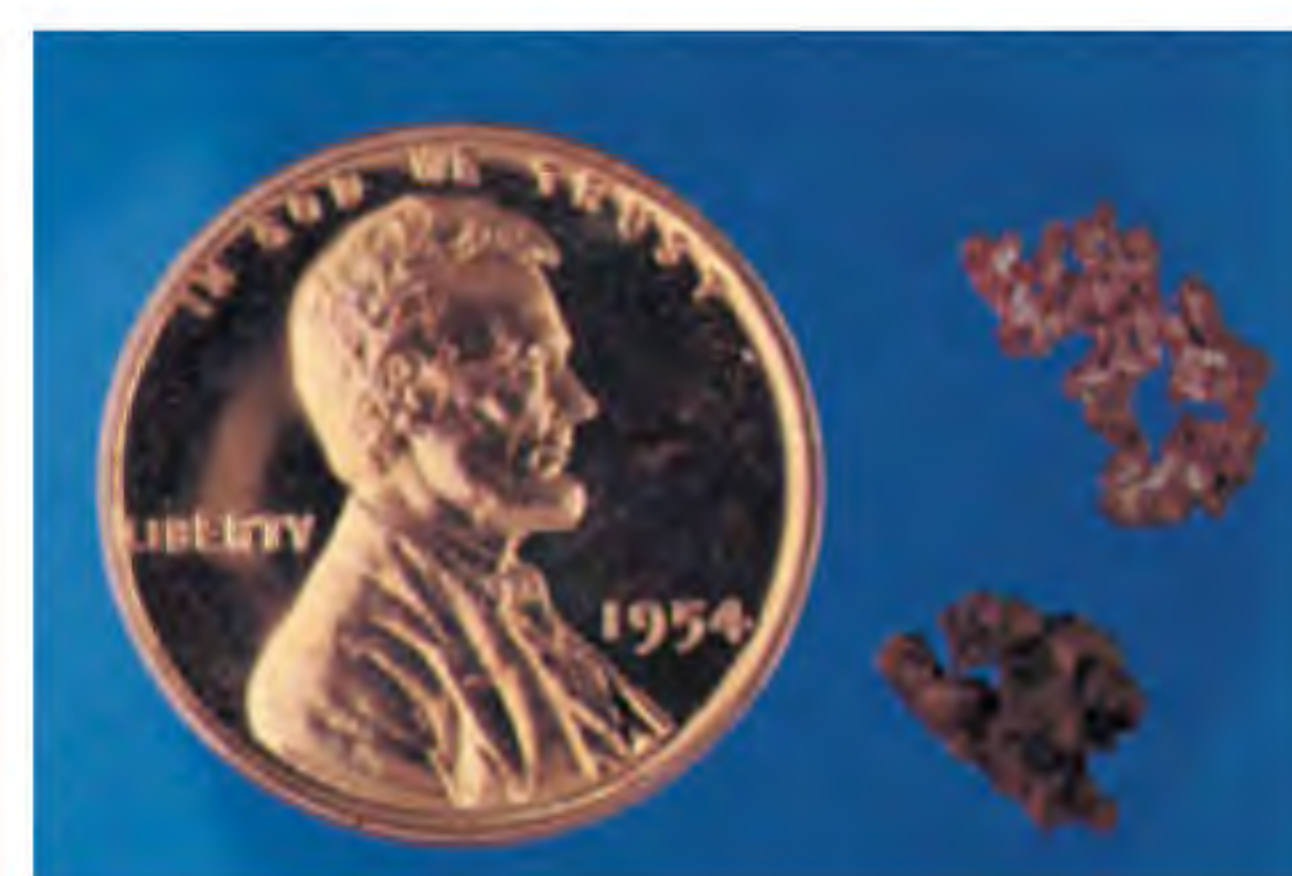
Níquel (Ni)

Cobre (Cu)

**Figura 23.4** Metais da primeira série de transição.

O ácido sulfúrico concentrado oxida o metal a $Fe^{3+}$, mas o ácido nítrico concentrado torna o metal "passivo" ao formar uma camada fina de $Fe_3O_4$ sobre a superfície. Uma das reações mais conhecidas do ferro é a formação de ferrugem (ver Seção 18.7). Os dois estados de oxidação do ferro são +2 e +3. Os compostos de ferro(II) incluem FeO (preto), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (verde), $FeCl_2$ (amarelo) e FeS (preto). Na presença de oxigênio, os íons $Fe^{2+}$ em solução são prontamente oxidados a íons $Fe^{3+}$. O óxido de ferro(III) é vermelho-acastanhado e o cloreto de ferro(III) é preto-acastanhado.

**Figura 23.5** O minério de ferro magnetita, $Fe_3O_4$.

## Cobre

O cobre, um elemento raro ($6{,}8 \times 10^{-3}$% em massa da crosta terrestre), encontra-se na natureza no estado não combinado, assim como em minérios como a calcopirita, $CuFeS_2$ (Figura 23.6). O metal vermelho-acastanhado é obtido ao queimar o minério para dar $Cu_2S$ e depois cobre metálico:

$$2CuFeS_2(s) + 4O_2(g) \longrightarrow Cu_2S(s) + 2FeO(s) + 3SO_2(g)$$
$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Cu(l) + SO_2(g)$$

O cobre impuro pode ser purificado por eletrólise (ver Seção 21.2). Depois da prata, que é demasiado cara para utilizações em grande escala, o cobre tem a maior condutividade elétrica. Um bom condutor térmico, o cobre é usado em ligas, cabos elétricos, canalizações (canos) e moedas.

**Figura 23.6** O minério de cobre calcopirita, $CuFeS_2$.

O cobre reage apenas com ácido sulfúrico concentrado (quente) e com ácido nítrico (ver Figura 22.7). Os seus dois estados de oxidação importantes são +1 e +2. O estado +1 é menos estável e desproporciona em solução:

$$2Cu^{+}(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$$

Todos os compostos de Cu(I) são diamagnéticos e incolores, exceto o $Cu_2O$, que é vermelho. Os compostos de Cu(II) são todos paramagnéticos e coloridos. O íon $Cu^{2+}$ hidratado é azul. Alguns dos compostos importantes do Cu(II) são CuO (preto), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (azul) e CuS (preto).

## 23.3 Compostos de coordenação

Lembre-se de que um íon complexo contém um íon metalico central ligado a um ou mais íons ou moléculas (ver Seção 16.10).

Os metais de transição têm uma tendência característica para formar íons complexos (ver p. 758). Um ***composto de coordenação*** *consiste em um íon complexo e o seu contra-íon.* (Repare que alguns compostos de coordenação, como o $Fe(CO)_5$, não contêm íons complexos.) O nosso entendimento sobre os compostos de coordenação provém do clássico trabalho de Alfred Werner,[1] que preparou e caracterizou muitos compostos de coordenação. Em 1893, com 26 anos de idade, Werner propôs o que hoje é comumente conhecida como a *teoria de coordenação de Werner.*

Os químicos do século XIX andavam intrigados com certas reações que pareciam violar a teoria de valência. Por exemplo, as valências dos elementos no cloreto de cobalto(III) e na amônia parecem estar completamente satisfeitas e, no entanto, estas duas substâncias reagem para formar um composto estável com a fórmula $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. Para explicar este comportamento, Werner postulou que a maioria dos elementos exibe dois tipos de valência: *a valência primária* e a *valência secundária.* Na terminologia moderna, a valência primária corresponde ao número de oxidação e a valência secundária ao número de coordenação do elemento. No $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, de acordo com Werner, o cobalto tem uma valência primária de 3 e uma valência secundária de 6.

Hoje usamos a fórmula $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ para indicar que as moléculas de amônia e o átomo de cobalto formam um íon complexo; os íons cloreto não fazem parte do complexo, mas estão ligados a ele por forças eletrostáticas. A maioria dos metais em compostos de coordenação são metais de transição.

Os ligantes atuam como bases de Lewis compartilhando pares de elétrons com os metais, que atuam como ácidos de Lewis.

*As moléculas ou os íons que rodeiam o metal em um íon complexo* são chamados de ***ligantes*** (Tabela 23.3). As interações entre o átomo metálico e os ligantes podem ser pensadas como reações ácido-base de Lewis. Como vimos na Seção 15.12, uma base de Lewis é uma substância capaz de doar um ou mais pares de elétrons. Todos os ligantes têm pelo menos um par de elétrons de valência não compartilhados, como mostram os exemplos:

$$H-\ddot{\underset{}{O}}-H \qquad H-\ddot{N}(H)-H \qquad :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^{-} \qquad :C\equiv O:$$

Por isso, os ligantes fazem o papel das bases de Lewis. Por outro lado, o átomo do metal de transição (quer no estado neutro, quer com carga positiva) atua como um ácido de Lewis, aceitando (e compartilhando) pares de elétrons das bases de Lewis. Assim, as ligações metal-ligante são geralmente ligações covalentes coordenadas (ver Seção 9.9).

---

[1] Alfred Werner (1866-1919). Químico suíço. Werner começou como químico orgânico, mas interessou-se pela química de coordenação. Werner recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1913 pela sua teoria dos compostos de coordenação.

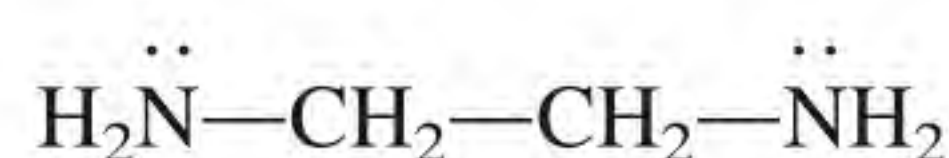
**Tabela 23.3** Alguns ligantes comuns

| Nome | Estrutura |
|---|---|
| | *Ligantes monodentados* |
| Amônia | $H-\ddot{N}-H$ (com H ligado ao N) |
| Monóxido de carbono | $:C\equiv O:$ |
| Íon cloreto | $:\ddot{Cl}:^-$ |
| Íon cianeto | $[:C\equiv N:]^-$ |
| Íon tiocianato | $[:\ddot{S}-C\equiv N:]^-$ |
| Água | $H-\ddot{O}-H$ |
| | *Ligantes bidentados* |
| Etilenodiamina | $H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ |
| Íon oxalato | $[(O=)(O^-)C-C(=O)(O^-)]^{2-}$ |
| | *Ligantes polidentados* |
| Íon etilenodiaminatetra-acetato (EDTA) | $[(^-OOC-CH_2)_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}(CH_2-COO^-)_2]^{4-}$ |

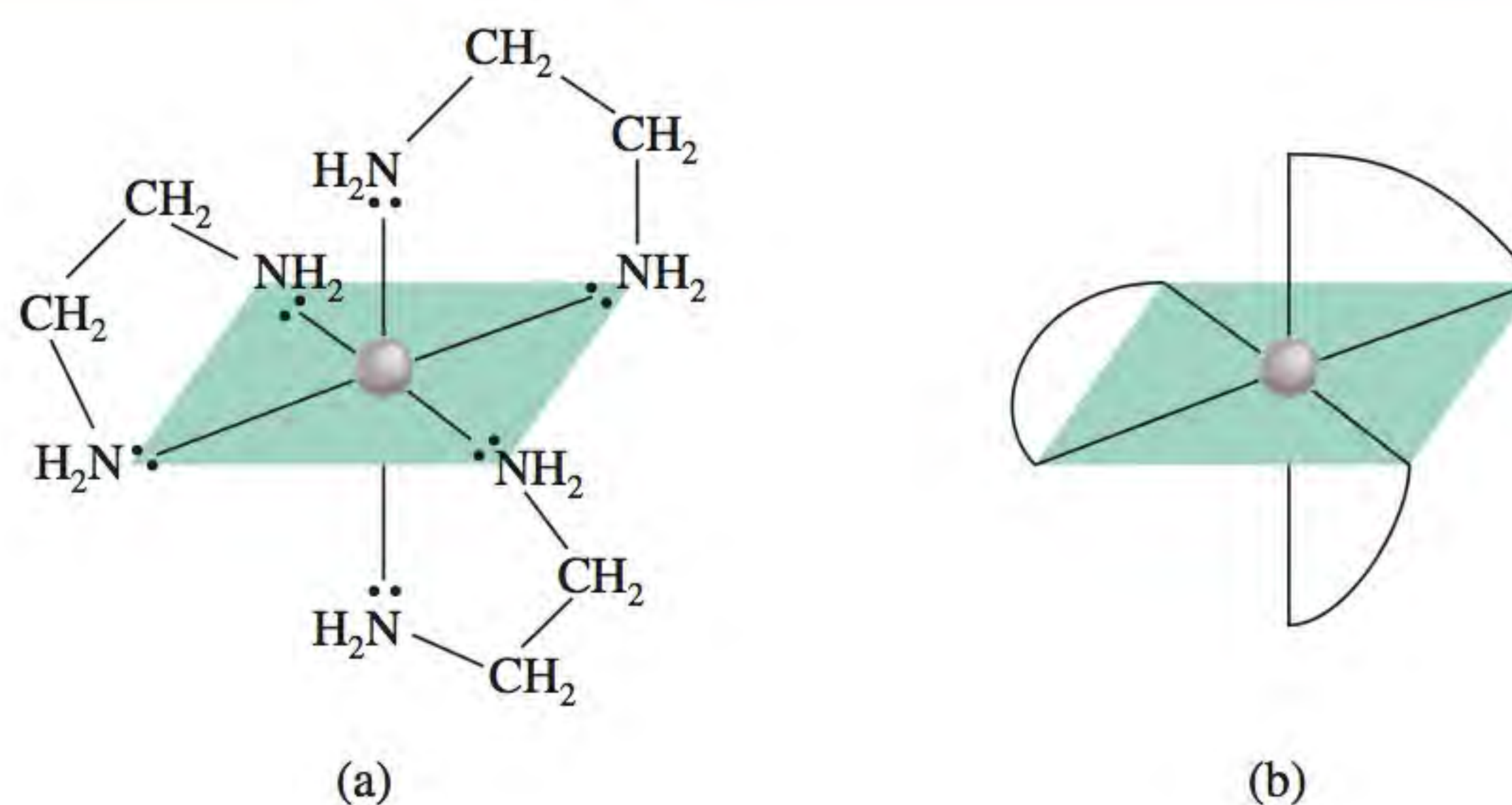
*O átomo do ligante que está diretamente ligado ao átomo metálico* é conhecido como ***átomo doador***. Por exemplo, o nitrogênio é o átomo doador no íon complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. O ***número de coordenação*** nos compostos de coordenação é definido como *o número de átomos doadores que rodeiam o átomo do metálico central em um íon complexo.* Por exemplo, o número de coordenação de $Ag^+$ em $[Ag(NH_3)_2]^+$ é 2, o de $Cu^{2+}$ em $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ é 4, e o de $Fe^{3+}$ em $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é 6. Os números de coordenação mais comuns são 4 e 6, mas também se conhecem números de coordenação 2 e 5.

Em uma rede cristalina, o número de coordenação de um átomo (ou íon) é definido como o número de átomos (ou íons) que rodeiam o átomo (ou íon).

Dependendo do número de átomos doadores, os ligantes são classificados como *monodentados, bidentados ou polidentados* (ver Tabela 23.3). A $H_2O$ e o $NH_3$ são ligantes monodentados com apenas um átomo doador cada. Um ligante bidentado é a etilenodiamina (por vezes abreviada como "en"):

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

Os dois átomos de nitrogênio podem se coordenar a um átomo metálico conforme ilustrado na Figura 23.7.

*Os ligantes bidentados e os polidentados* também são chamados de ***agentes quelantes*** *ou* ***quelatos*** devido à *sua capacidade de envolver o átomo metálico como uma garra* (do grego *chele*, que significa "garra"). Um exemplo é o

**Figura 23.7** (a) A estrutura do cátion complexo metal-etilenodiamina, como $[Co(en)_3]^{2+}$. Cada molécula de etilenodiamina fornece dois átomos de N doadores e é, portanto, um ligante bidentado. (b) A estrutura simplificada do mesmo cátion complexo.



íon etilenodiaminatetra-acetato (EDTA), um ligante polidentado usado no tratamento de envenenamentos com metais (Figura 23.8). Os seis átomos doadores permitem ao EDTA formar um íon complexo muito estável com o chumbo. É desta forma que ele é removido do sangue e dos tecidos e excretado do corpo. O EDTA também é usado para limpar vazamentos de metais radioativos.

### *Revisão de conceitos*

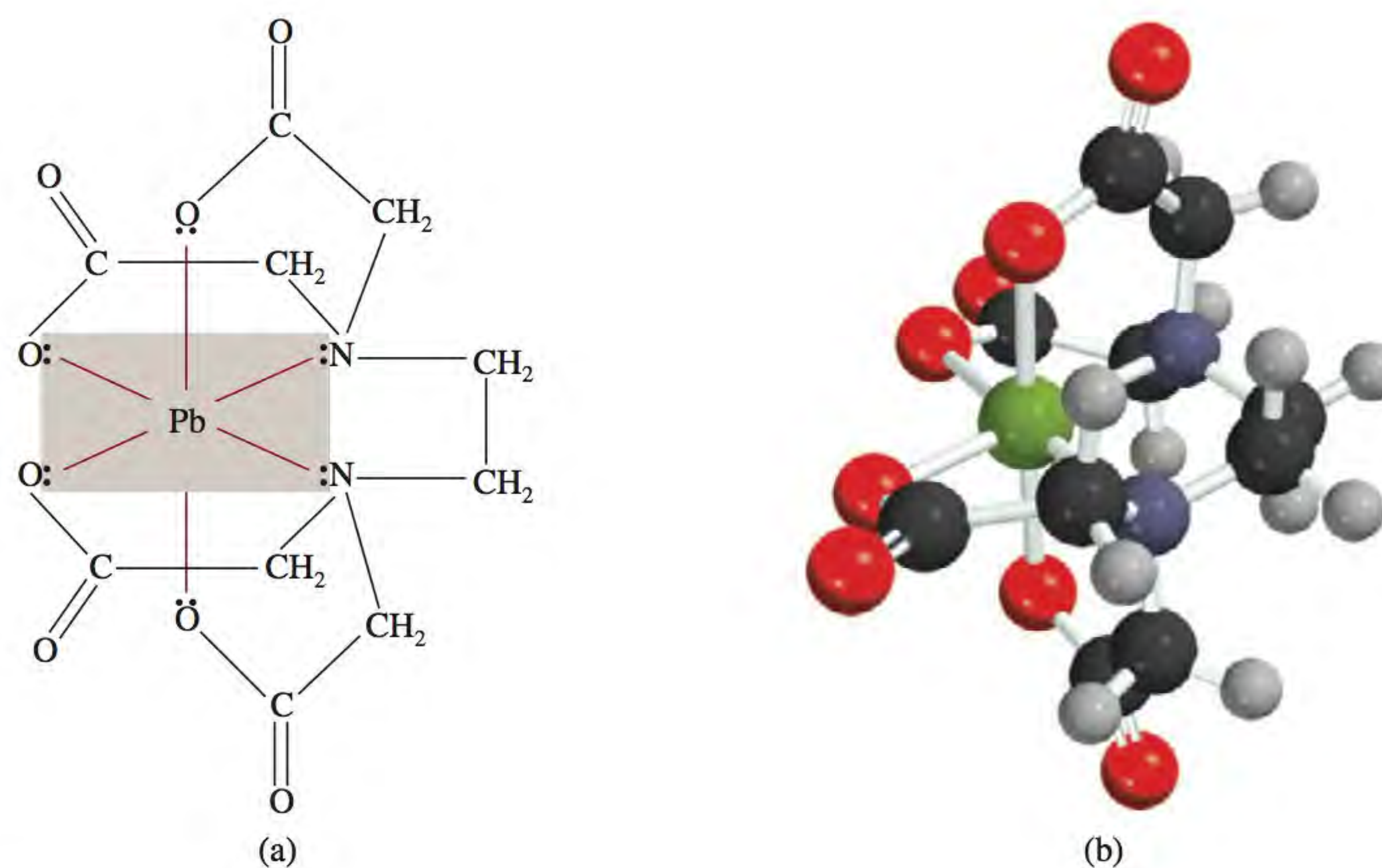
Qual é a diferença entre estes dois compostos: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ e $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$?

## Números de oxidação dos metais em compostos de coordenação

Outra propriedade importante dos compostos de coordenação é o número de oxidação do átomo metálico central. A carga líquida do íon complexo é a soma das cargas do átomo metálico central e dos ligantes que o rodeiam. No íon $[PtCl_6]^{2-}$, por exemplo, cada íon cloreto tem um número de oxidação de $-1$, logo, o número de oxidação da Pt deve ser $+4$. Se os ligantes não tiverem carga, o número de oxidação do metal é igual à carga do íon complexo. Assim, no $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ cada $NH_3$ é neutro, logo, o número de oxidação do Cu é $+2$.

O Exemplo 23.1 lida com números de oxidação de metais em compostos de coordenação.



**Figura 23.8** (a) O complexo do EDTA com o chumbo. O complexo tem uma carga líquida $-2$, pois cada átomo de O doador tem uma carga negativa e o íon chumbo tem duas cargas positivas. Apenas são apresentados os pares isolados que participam das ligações. Repare na geometria octaédrica em torno do íon $Pb^{2+}$. (b) Modelo molecular do complexo $Pb^{2+}$–EDTA. A esfera verde é o íon $Pb^{2+}$.

## Exemplo 23.1

Especifique o número de oxidação do átomo central metálico em cada um dos compostos a seguir: (a) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$, (b) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, (c) $[Fe(CO)_5)]$ e (d) $K_4[Fe(CN)_6]$.

***Estratégia*** O número de oxidação do átomo metálico é igual à sua carga. Examinamos primeiro o ânion ou o cátion que equilibra eletricamente o íon complexo. Este passo fornece a carga do íon complexo. A seguir, deduzimos a partir da natureza dos ligantes (espécies com carga ou neutras) a carga do metal e, portanto, o seu número de oxidação.

***Resolução*** (a) Tanto $NH_3$ quanto $H_2O$ são espécies neutras. Como cada íon cloreto tem uma carga $-1$ e há dois íons cloreto, o número de oxidação do Ru deve ser $+2$.

(b) Cada íon nitrato tem a carga $-1$; portanto, o cátion deve ser $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. O $NH_3$ é neutro, logo, o número de oxidação do Cr é $+3$.

(c) Como a espécie CO é neutra, o número de oxidação do Fe é zero.

(d) Cada íon potássio tem a carga $+1$, logo, o ânion é $[Fe(CN)_6]^{4-}$. A seguir, sabemos que cada grupo cianeto tem a carga $-1$, logo, o Fe deve ter um número de oxidação $+2$.

Problemas semelhantes: 23.13, 23.14.

***Exercício*** Escreva os números de oxidação dos metais no composto $K[Au(OH)_4]$.

## Nomenclatura dos compostos de coordenação

Agora que discutimos os vários tipos de ligantes e os números de oxidação dos metais, o nosso passo seguinte é aprender a nomenclatura destes compostos de coordenação, cujas regras são:*

1. Nomeia-se o ânion antes do cátion, como em outros compostos iônicos. A regra mantém-se independentemente de o íon complexo ter uma carga positiva ou negativa. Por exemplo, no composto $K_3[Fe(CN)_6]$ e no $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, nomeamos os cátions $K^+$ e $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ no fim, respectivamente.**
2. Em um íon complexo, nomeiam-se primeiro os ligantes por ordem alfabética e o nome do metal vem no fim.
3. Os nomes dos ligantes orgânicos ou inorgânicos terminam com a letra *o*, enquanto um ligante neutro não tem seu nome modificado. As exceções são $H_2O$ (aqua), CO (carbonil) e $NH_3$ (amin). A Tabela 23.4 apresenta alguns ligantes comuns.
4. Quando estão presentes vários ligantes idênticos, usamos os prefixos *di-, tri-, tetra-, penta- e hexa-* para nomeá-los. Assim, o cátion $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ é denominado "tetraamindiclorocobalto(III)". (Repare que os prefixos são ignorados quando se está considerando a ordem alfabética dos ligantes.) Se o próprio ligante contém um prefixo grego, usamos os prefixos *bis* (2), *tris* (3) e *tetrakis* (4) para indicar o número de ligantes. Por exemplo, o ligante etilenodiamina já contém *di;* logo, se estiverem presentes dois destes ligantes, o nome é *bis(etilenodiamina).*
5. O número de oxidação do metal é escrito em algarismo romano após o nome do metal. Por exemplo, o algarismo romano III é usado para indicar o estado de oxidação $+3$ do crômio em $[CrCl_2(NH_3)_4]^+$, que se chama íon tetraamindiclorocrômio(III).

---

* N. de R. T.: As regras de nomenclatura dos compostos de coordenação para a língua portuguesa foram listadas de acordo com a proposta publicada na revista "Química Nova", v.1, p.9-15, 1984. A revista "Química Nova" é uma publicação da Sociedade Brasileira de Química.

** N. de R. T.: Ao escrever a fórmula de um íon complexo, coloca-se primeiro o símbolo do átomo metálico e, depois, a fórmula dos ligantes iônicos seguida da fórmula dos ligantes neutros. A fórmula do íon complexo é colocada entre colchetes e a carga do íon é indicada como expoente.

**Tabela 23.4** Nomes de ligantes comuns em compostos de coordenação

| Ligante | Nome do ligante no composto de coordenção |
|---|---|
| Brometo, $Br^-$ | Bromo |
| Cloreto, $Cl^-$ | Cloro |
| Cianeto, $CN^-$ | Ciano |
| Hidróxido, $OH^-$ | Hidroxo |
| Óxido, $O^{2-}$ | Oxo |
| Carbonato, $CO_3^{2-}$ | Carbonato |
| Nitrito, $NO_2^-$ | Nitro |
| Oxalato, $C_2O_4^{2-}$ | Oxalato |
| Amônia, $NH_3$ | Amin |
| Monóxido de carbono, CO | Carbonil |
| Água, $H_2O$ | Aqua |
| Etilenodiamina | Etilenodiamina |
| Etilenodiaminatetra-acetato | Etilenodiaminatetra-acetato |

6. Se o íon complexo é um ânion, o seu nome termina em *-ato*. Por exemplo, em $K_4[Fe(CN)_6]$, o ânion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ é chamado de íon hexacianoferrato(II). Repare que o algarismo romano II indica o estado de oxidação do ferro. A Tabela 23.5 mostra os nomes de ânions que contêm átomos metálicos.

Os Exemplos 23.2 e 23.3 abordam a nomenclatura dos compostos de coordenação.

**Tabela 23.5** Nomes de ânions que contêm átomos metálicos

| Metal | Nome do metal no complexo aniônico |
|---|---|
| Alumínio | Aluminato |
| Chumbo | Plumbato |
| Cobalto | Cobaltato |
| Cobre | Cuprato |
| Crômio | Cromato |
| Estanho | Estanato |
| Ferro | Ferrato |
| Manganês | Manganato |
| Molibdênio | Molibdato |
| Níquel | Niquelato |
| Ouro | Aurato |
| Prata | Argentato |
| Tungstênio | Tungstato |
| Zinco | Zincato |

## Exemplo 23.2

Escreva os nomes sistemáticos dos compostos de coordenação a seguir: (a) $Ni(CO)_4$, (b) $NaAuF_4$, (c) $K_3[Fe(CN)_6]$, (d) $[Cr(en)_3]Cl_3$.

***Estratégia*** Seguimos o procedimento anterior para dar o nome aos compostos de coordenação e recorremos as Tabelas 23.4 e 23.5 para os nomes dos ligantes e dos ânions que contêm átomos metálicos.

***Resolução*** (a) Os ligantes CO são espécies neutras e, portanto, o átomo de níquel não tem carga. O composto é chamado tetracarbonilníquel(0).

(b) O cátion sódio tem uma carga positiva; portanto, o ânion complexo tem uma carga negativa ($AuF_4^-$) Cada íon fluoreto tem uma carga negativa, por isso, o número de oxidação do ouro deve ser +3 (para dar uma carga negativa líquida). O composto chama-se tetrafluoroaurato(III) de sódio.

(c) O íon complexo é o ânion e tem três cargas negativas porque cada íon potássio tem uma carga +1. Olhando para $[Fe(CN)_6]^{3-}$, vemos que o número de oxidação do ferro deve ser +3 porque cada íon cianeto tem uma carga −1 (o que dá −6 no total). O composto é o hexacianoferrato(III) de potássio. Este composto é comumente chamado de ferricianeto de potássio.

(d) Como destacamos anteriormente, *en* é a abreviatura do ligante etilenodiamina. Como há três íons cloreto com carga −1 cada um, o cátion é $[Cr(en)_3]^{3+}$. O ligante *en* é neutro, portanto, o número de oxidação do Cr deve ser +3. Como há três *en* presentes e o nome do ligante já contém *di* (regra 4), o composto chama-se cloreto de *tris*(etilenodiamina)crômio(III).

***Exercício*** Qual é o nome sistemático de $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$?

Problemas semelhantes: 23.15, 23.16.

### Exemplo 23.3

Escreva as fórmulas dos seguintes compostos: (a) cloreto de pentaaminclorocobalto(III), (b) nitrato de diclorobis(etilenodiamina)platina(IV), (c) hexanitrocobaltato(III) de sódio.

***Estratégia*** Seguimos o procedimento anterior e recorremos as Tabelas 23.4 e 23.5 para os nomes dos ligantes e dos ânions que contêm metais.

***Resolução*** (a) O cátion complexo contém cinco grupos $NH_3$, um íon $Cl^-$ e um íon Co com número de oxidação +3. A carga líquida do cátion deve ser +2, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$. São necessários dois íons cloreto para equilibrar as cargas positivas. Logo, a fórmula do composto é $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ .

(b) Há dois íons cloreto (−1 cada), dois grupos *en* (neutros) e um íon Pt com um número de oxidação +4. A carga líquida do cátion deve ser +2, $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$. São necessários dois íons nitrato para neutralizar a carga +2 do cátion complexo. Portanto, a fórmula do composto é $[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$ .

(c) O ânion complexo contém seis grupos nitro (−1 cada) e um íon cobalto com um número de oxidação +3. A carga líquida do ânion complexo deve ser −3, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. São necessários três cátions sódio para neutralizar a carga −3 do ânion complexo. Logo, a fórmula do composto é $Na_3[Co(NO_2)_6]$ .

Problemas semelhantes: 23.17, 23.18.

***Exercício*** Escreva a fórmula do composto seguinte: sulfato de *tris*(etilenodiamina)cobalto(III).

### *Revisão de conceitos*

Um aluno escreveu o nome do composto $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ como cloreto de traaquadiclorocrômio(III). Isso está correto? Se não estiver, forneça um nome sistemático apropriado.

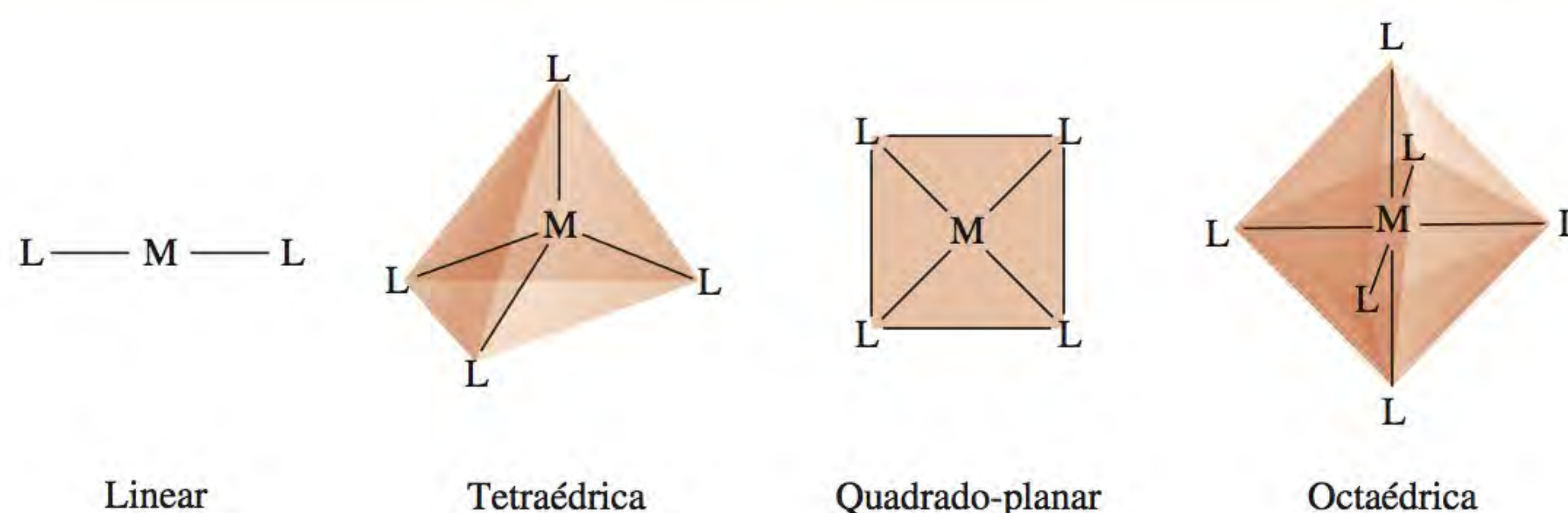
## 23.4 Estrutura dos compostos de coordenação

Ao estudar a geometria dos compostos de coordenação, muitas vezes verificamos que há mais de uma maneira de dispor os ligantes à volta do íon central. Os compostos rearranjados deste modo têm propriedades físicas e químicas bem diferentes. A Figura 23.9 mostra quatro arranjos geométricos diferentes para átomos metálicos com ligantes monodentados. Nestes diagramas, vemos que a estrutura e o número de coordenação do átomo de metal estão relacionados entre si da seguinte maneira:

| Número de coordenação | Estrutura |
|---|---|
| 2 | Linear |
| 4 | Tetraédrica ou quadrado-planar |
| 6 | Octaédrica |

Os ***estereoisômeros*** são *compostos constituídos pelos mesmos tipos e números de átomos ligados entre si na mesma sequência, mas com arranjos espaciais diferentes*. Há dois tipos de estereoisômeros: isômeros geométricos e isômeros ópticos. Os compostos de coordenação podem apresentar os dois tipos de isomeria. Repare, contudo, que muitos compostos de coordenação não têm estereoisômeros.

**Figura 23.9** As geometrias comuns dos íons complexos. Em cada caso, M é um metal e L é um ligante monodentado.

Linear Tetraédrica Quadrado-planar Octaédrica

Cloreto de *cis*-tetraamindiclorocobalto(III) (esquerda) e cloreto de trans--tetraamindiclorocobalto(III) (direita).

## Isômeros geométricos

Os ***isômeros geométricos*** são *estereoisômeros que não podem ser interconvertidos sem a ruptura de ligações químicas.* Os isômeros geométricos geralmente surgem aos pares. Usamos os termos "*cis*" e "*trans*" para distinguir um isômero geométrico do outro. *Cis* significa que dois átomos (ou grupos de átomos) estão adjacentes um ao outro, e *trans* significa que os átomos (ou grupos de átomos) estão em lados opostos da fórmula estrutural. Os isômeros *cis* e *trans* dos compostos de coordenação têm em geral cores, pontos de fusão, momentos de dipolo e reatividades químicas bastante diferentes. A Figura 23.10 mostra os isômeros *cis e trans* da diamindicloroplatina(II). Repare que, embora os tipos de ligação nos dois isômeros sejam os mesmos (duas ligações Pt–N e duas ligações Pt–Cl), as disposições espaciais são diferentes. Outro exemplo é o íon tetraamindiclorocobalto(III), ilustrado na Figura 23.11.

## Isômeros ópticos

Os ***isômeros ópticos*** são *imagens no espelho não sobreponíveis.* (Sobreponível significa que se uma estrutura é colocada em cima da outra, as posições de todos os átomos corresponderão). Tal como os isômeros geométricos, os isômeros ópticos aparecem aos pares. Contudo, os isômeros ópticos têm propriedades físicas e químicas *idênticas*, como ponto de fusão, ponto de ebulição, momento de

**Figura 23.10** Os isômeros (a) *cis* e (b) *trans* da diamindicloroplatina(II). Repare que os dois átomos de Cl estão adjacentes um ao outro no isômero *cis* e diagonalmente opostos no isômero *trans*.

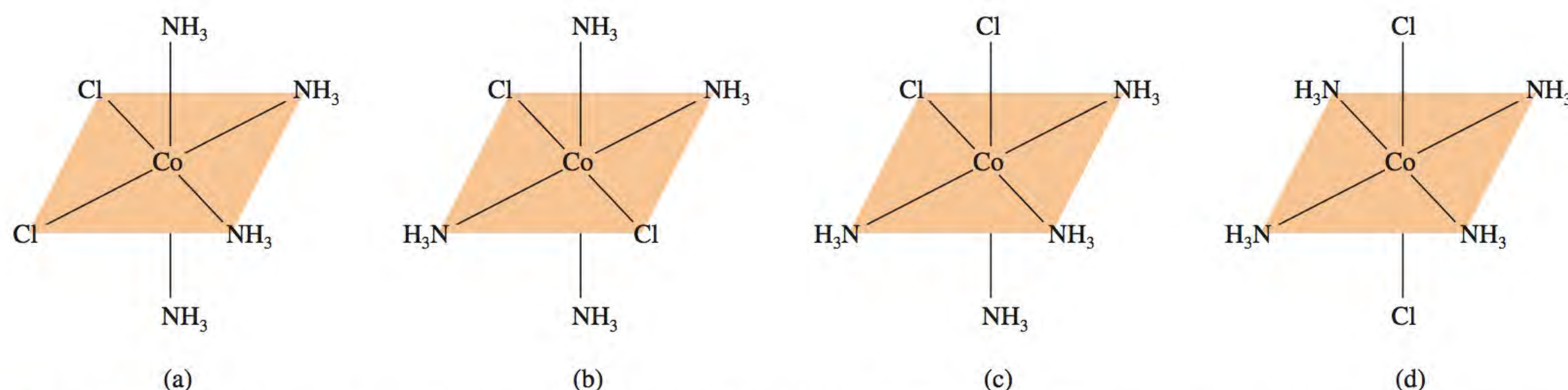
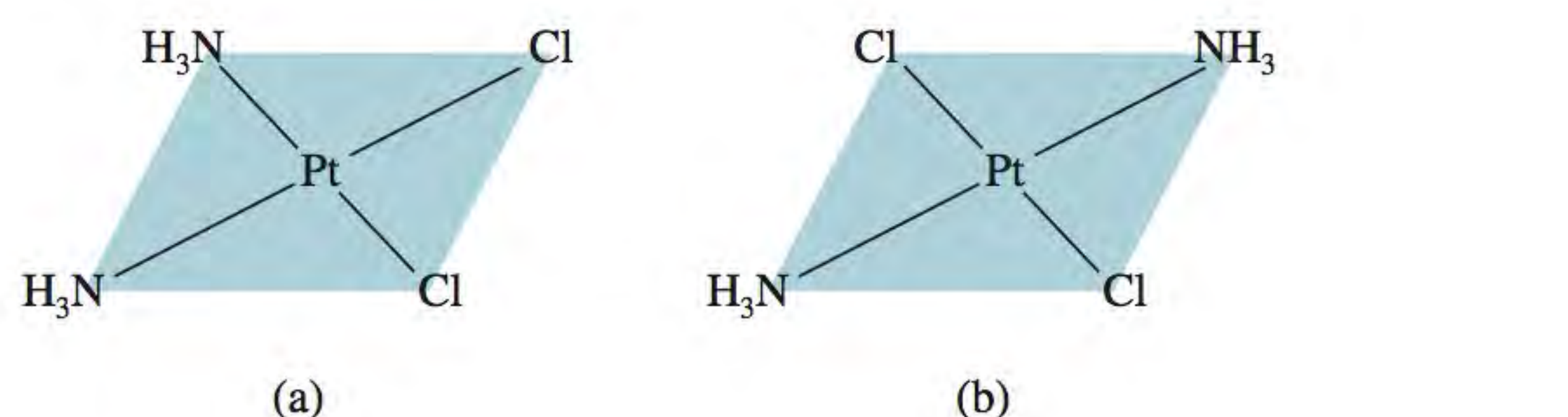



**Figura 23.11** Os isômeros (a) *cis* e (b) *trans* do íon tetraamindiclorocobalto(III), $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$. A estrutura ilustrada em (c) pode ser gerada ao rodar a estrutura (a), e a estrutura ilustrada em (d) pode ser gerada ao rodar a estrutura (b). O íon tem apenas dois isômeros geométricos, (a) [ou (c)] e (b) [ou (d)].

dipolo e reatividade química, em relação a moléculas que não são elas próprias isômeros ópticos. Os isômeros ópticos diferem um do outro nas suas interações com a luz polarizada plana, como veremos.

A relação estrutural entre dois isômeros ópticos é análoga à relação entre a mão esquerda e a mão direita. Quando se coloca a mão esquerda na frente do espelho, a imagem que se vê parece a mão direita (Figura 23.12). Dizemos que a mão esquerda e a mão direita são a imagem no espelho uma da outra. Contudo, elas não são sobreponíveis, porque quando colocamos a mão esquerda sobre a mão direita (com as palmas das mãos viradas para baixo), elas não condizem.

A Figura 23.13 mostra os isômeros *cis* e *trans* do íon diclorobis(etilenodiamina) cobalto(III) e as suas imagens. Um exame cuidadoso revela que o isômero *trans* e a sua imagem são sobreponíveis, mas o isômero *cis* e a sua imagem não. Portanto, o isômero *cis* e a sua imagem no espelho são isômeros ópticos.

Os isômeros ópticos são descritos como ***quirais*** (da palavra grega para "mão") porque, tal como a mão esquerda e a mão direita, as moléculas quirais não são sobreponíveis. Os isômeros sobreponíveis com as suas imagens no espelho são *aquirais*. As moléculas quirais têm um papel vital nas reações enzimáticas nos sistemas biológicos. Muitas drogas são moléculas quirais. É interessante verificar que, com frequência, apenas um de um par de isômeros quirais é biologicamente eficaz.

Imagem especular da mão esquerda

Espelho

Mão esquerda

**Figura 23.12** Uma mão esquerda e a sua imagem ao espelho, que parece a mão direita.

Animação
Quiralidade

Usam-se folhas Polaroid para fabricar óculos Polaroid.

Diz-se que as moléculas quirais são opticamente ativas devido à sua capacidade de rodar o plano de polarização da luz polarizada quando ela as atravessa. Ao contrário da luz normal, que vibra em todas as direções, a *luz polarizada plana* vibra apenas em um plano. Usamos um ***polarímetro*** para *medir a rotação da luz polarizada pelos isômeros ópticos* (Figura 23.14). Um feixe de luz não polarizada passa por uma folha Polaroid, chamada de polarizador, e depois por um tubo de amostra contendo uma solução de um composto quiral opticamente ativo. Quando a luz polarizada passa através do tubo de amostra, o seu plano de polarização é rodado ou para a direita ou para a esquerda. Esta rotação pode ser medida diretamente rodando o analisador na direção apropriada até atingir um mínimo de luz transmitida (Figura 23.15). Se o plano de polarização for rodado para a direita, o isômero é *dextrorotatório (d)*; se a rotação for para a esquerda, o isômero é *levorotatório (l). Os isômeros d e l de uma substância quiral,* chamados ***enantiômeros***, rodam a luz sempre do mesmo ângulo, mas em direções opostas. Assim, em uma *mistura equimolar dos dois enantiômeros,* chamada ***mistura racêmica***, a rotação é zero.

## *Revisão de conceitos*

Quantos isômeros geométricos do íon $[CoBr_2(en)(NH_3)_2]^+$ são possíveis?

Espelho

Cl Cl Co Cl Cl Co

(a)

Espelho

Cl Cl Co Cl Cl Co

(b)

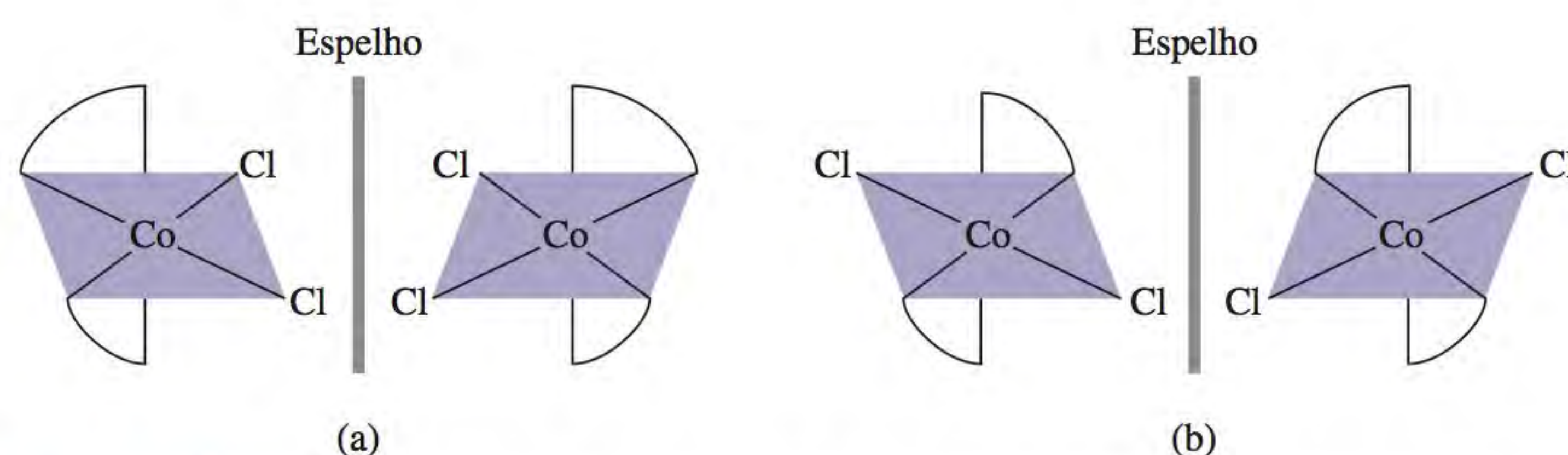



**Figura 23.13** Os isômeros (a) *cis* e (b) *trans* do íon diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III) e as suas imagens no espelho. Se fosse possível girar a imagem no espelho em (b) 90° no sentido horário em torno do eixo vertical e colocar o íon sobre o isômero *trans*, constataríamos que eles são sobreponíveis. Contudo, o isômero *cis* e a sua imagem não são sobreponíveis, quaisquer que sejam as suas rotações.

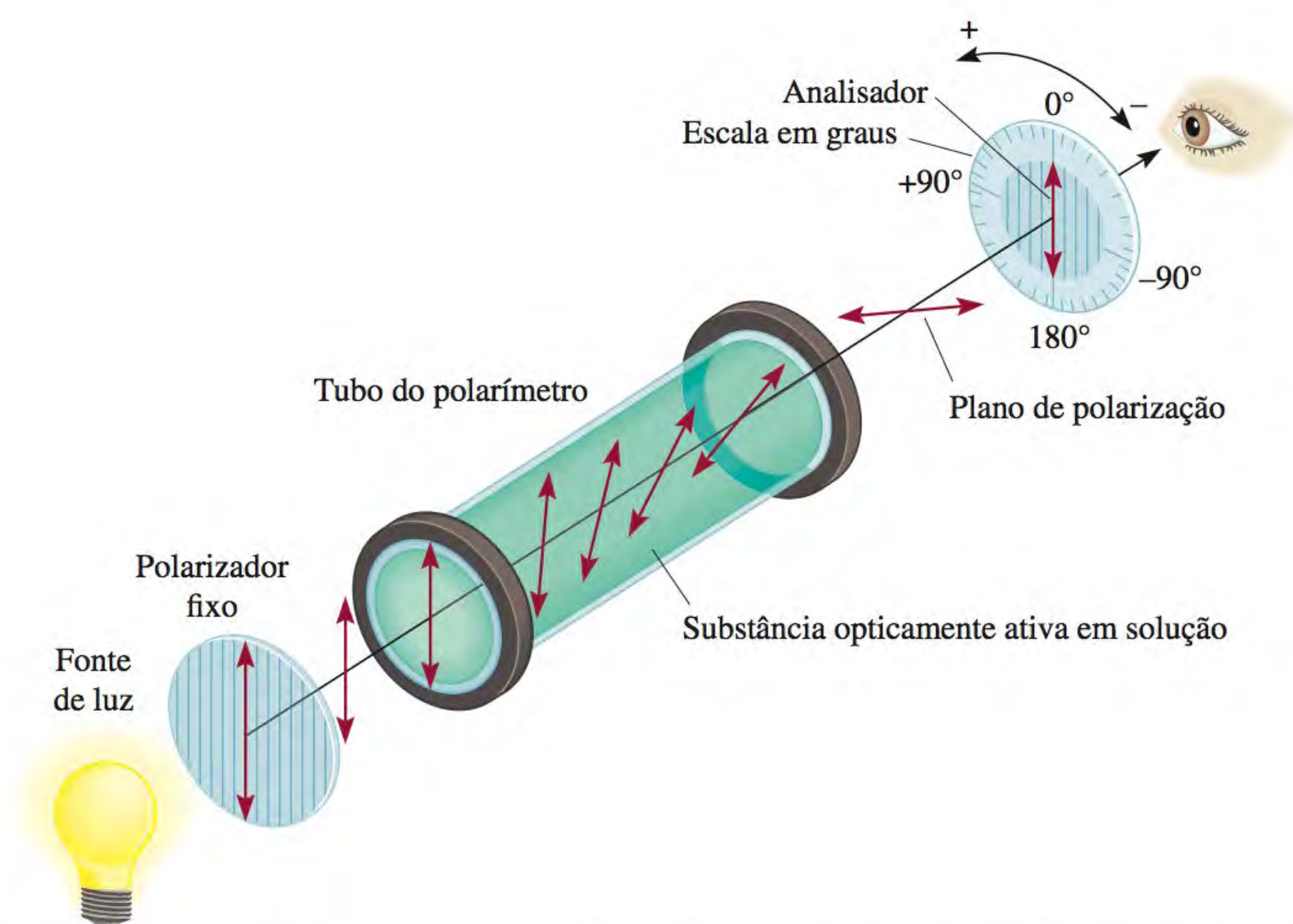



**Figura 23.14** Funcionamento de um polarímetro. Inicialmente, o tubo é cheio com um composto aquiral. Roda-se o analisador de modo que o plano de polarização seja perpendicular ao do polarizador. Nestas condições, não chega luz ao observador. A seguir, coloca-se um composto quiral no tubo conforme ilustrado. O plano de polarização da luz polarizada é rodado quando ela atravessa o tubo e assim chega luz ao observador. Girar o analisador (para a esquerda ou para a direita) até que de novo deixe de chegar luz ao observador permite medir o ângulo de rotação óptica.

**Figura 23.15** A luz passa por uma folha Polaroid colocada sobre a fotografia. Colocando uma segunda folha Polaroid sobre a primeira, de modo que os eixos de polarização das folhas fiquem perpendiculares, passa muito pouca ou nenhuma luz. Se os eixos de polarização das duas folhas estivessem paralelos, a luz as atravessaria.

## 23.5 Ligações nos compostos de coordenação: teoria do campo cristalino

Uma teoria satisfatória para as ligações nos compostos de coordenação deve explicar propriedades como a cor e o magnetismo, bem como a estereoisomeria e a força das ligações. Até agora, nenhuma teoria consegue. Em vez disso, várias abordagens são aplicadas aos complexos dos metais de transição. Aqui, consideraremos apenas uma delas – a teoria do campo cristalino – porque ela explica as propriedades de cor e magnetismo de muitos compostos de coordenação.

Começamos nossa discussão da teoria do campo cristalino com o caso mais simples: os íons complexos de geometria octaédrica. Depois veremos como essa teoria se aplica aos complexos tetraédricos e quadrados planares.

### Desdobramento do campo cristalino em complexos octaédricos

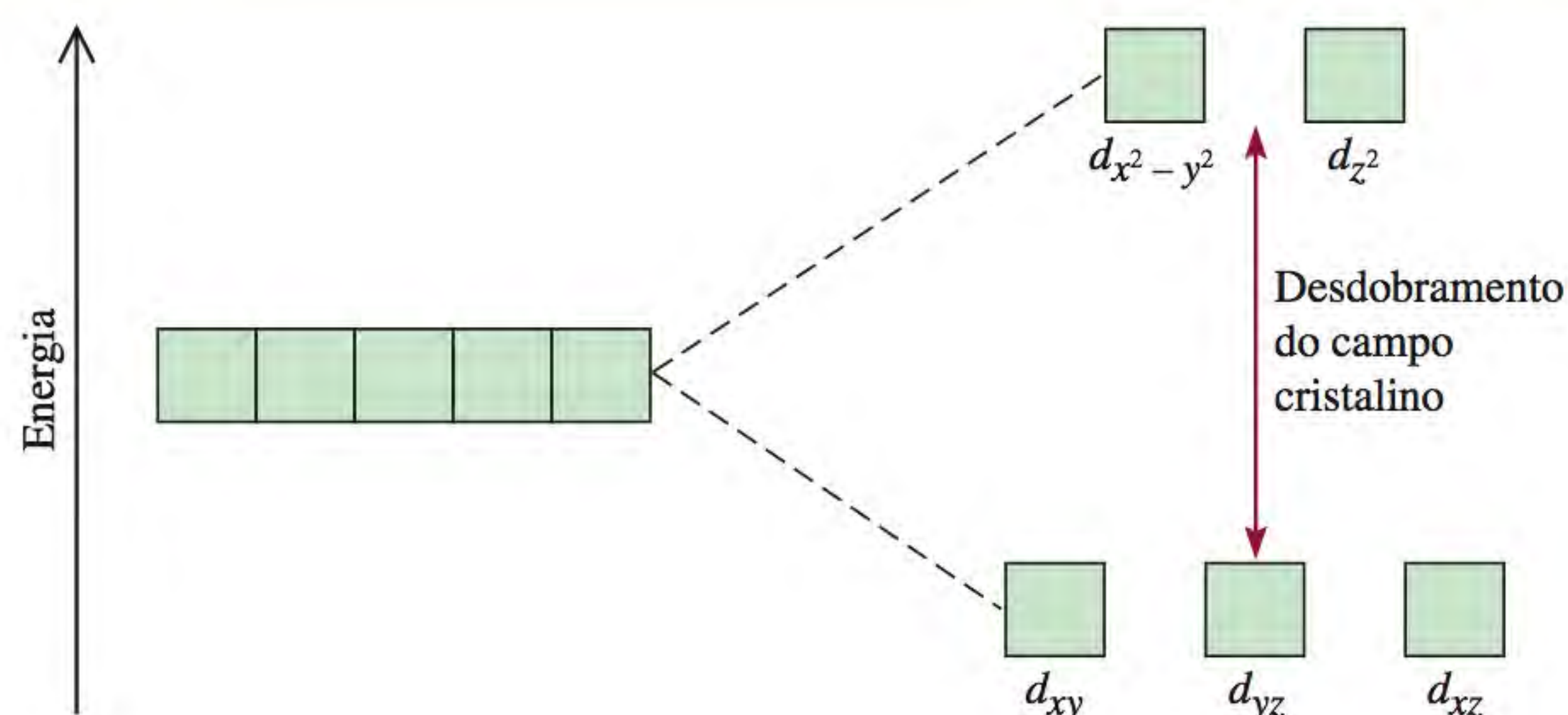
A teoria do campo cristalino explica as ligações nos íons complexos puramente em termos de forças eletrostáticas. Em um íon complexo, há dois tipos de interações eletrostáticas. Uma é a atração entre o íon metálico positivo e os ligantes carregados negativamente ou a extremidade negativa de um ligante polar; e esta é a força que liga os ligantes ao metal. O segundo tipo de interação é a repulsão eletrostática entre os pares não compartilhados nos ligantes e os elétrons nos orbitais *d* dos metais.

**O nome "campo cristalino" está associado à teoria usada para explicar as propriedades dos sólidos cristalinos. A mesma teoria é usada no estudo dos compostos de coordenação.**

Como vimos no Capítulo 7, os orbitais *d* têm orientações diferentes, mas na ausência de uma perturbação externa, todos têm a mesma energia. Em um complexo octaédrico, um átomo central metálico está rodeado por seis pares de elétrons não compartilhados (nos seis ligantes) e, portanto, os cinco orbitais *d* sentem a repulsão eletrostática. A intensidade desta repulsão eletrostática depende da orientação do orbital *d* envolvido. Considere o orbital $d_{x^2-y^2}$ como exemplo. Na Figura 23.16, vemos que os lóbulos deste orbital apontam para os vértices do octaedro ao longo dos eixos *x* e *y*, onde os pares de elétrons não compartilhados estão colocados. Assim, um elétron residente neste orbital experimentará uma repulsão maior dos ligantes do que um elétron em um orbital $d_{xy}$,

$d_{z^2}$ $d_{x^2-y^2}$ $d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$

**Figura 23.16** Os cinco orbitais *d* em um ambiente octaédrico. O átomo (ou íon) metálico está no centro do octaedro e os seis pares de elétrons não compartilhados dos átomos doadores dos ligantes estão nos vértices.

**Figura 23.17** O desdobramento do campo cristalino dos orbitais *d* em um complexo octaédrico.

por exemplo. Por esta razão, a energia do orbital $d_{x^2-y^2}$ é aumentada em relação aos orbitais $d_{xy}$, $d_{yz}$ e $d_{xz}$. A energia do orbital $d_{z^2}$ também é maior, porque os seus lóbulos estão apontados para os ligantes no eixo *z*.

Como resultado destas interações metal-ligante, os cindo orbitais *d* em um complexo octaédrico estão desdobrados em dois níveis de energia: um nível mais alto com dois orbitais ($d_{x^2-y^2}$ e $d_{z^2}$) com a mesma energia e um nível inferior com três orbitais de mesma energia ($d_{xy}$, $d_{yz}$ e $d_{xz}$), conforme ilustrado na Figura 23.17. O ***desdobramento do campo cristalino*** **(Δ)** é *a diferença de energia entre dois conjuntos de orbitais d de um átomo metálico quando os ligantes estão presentes*. A magnitude de Δ depende do metal e da natureza dos ligantes, tendo um efeito direto na cor e nas propriedades magnéticas dos íons complexos.

## Cor

Animação
Absorção da cor

No Capítulo 7 aprendemos que a luz branca, assim como a luz solar, é uma combinação de todas as cores. Uma substância parece preta se absorver toda a luz visível que a atinge. Se não absorver luz visível, será branca ou incolor. Um objeto parece verde se absorver toda a luz, mas refletir o componente verde. Um objeto também parece verde se refletir todas as cores, exceto o vermelho, a cor *complementar* do verde (Figura 23.18).

O que se disse sobre a luz refletida também se aplica à luz transmitida (isto é, a luz que atravessa um meio, por exemplo, uma solução). Considere o íon cúprico hidratado, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, que absorve luz na região laranja do espectro, de modo que a solução parece azul para nós. Relembre do Capítulo 7 que, quando a energia de um fóton é igual à diferença entre o estado fundamental e um estado excitado, ocorre a absorção quando o fóton atinge o átomo (ou íon ou composto), e um elétron é promovido a um nível superior. Este conhecimento permite calcular a variação de energia envolvida na transição do elétron. A energia de um fóton, dada pela Equação (7.2), é:

$$E = h\nu$$

onde *h* representa a constante de Planck ($6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s) e $\nu$ é a frequência da radiação, que é $5{,}00 \times 10^{14}$/s para o comprimento de onda de 600 nm. Aqui, $E = \Delta$, portanto, temos:

$$\begin{aligned}\Delta &= h\nu \\ &= (6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(5{,}00 \times 10^{14}/\text{s}) \\ &= 3{,}32 \times 10^{-19}\ \text{J}\end{aligned}$$

(Repare que esta é a energia absorvida por *um* íon.) Se o comprimento de onda do fóton absorvido ficar fora da região visível, então a luz transmitida parece-nos igual à luz incidente – branca – e o íon aparece incolor.

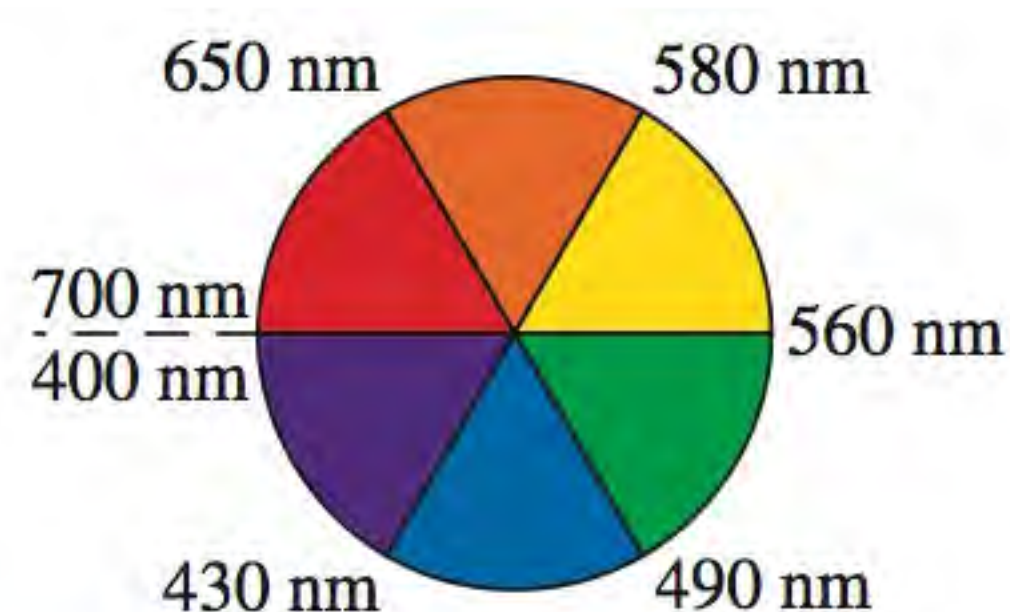



**Figura 23.18** Roda das cores mostrando os comprimentos de onda apropriados. As cores complementares, como o vermelho e o verde, estão em lados opostos da roda.

Fóton de energia $h\nu$

$d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$ → $d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$

$d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$ $d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$

(a)

Absorção

400 500 600 700

Comprimento de onda (nm)

(b)

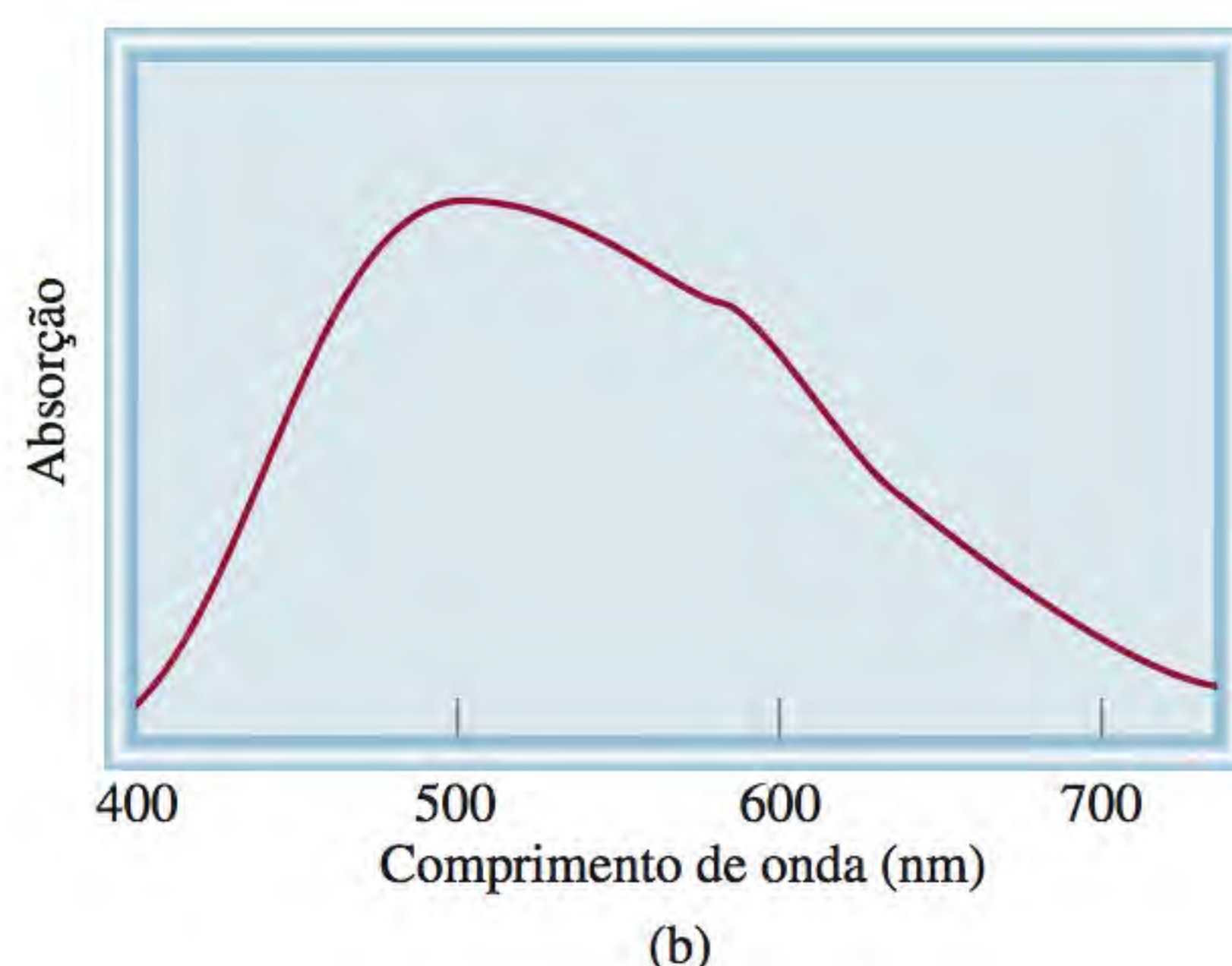
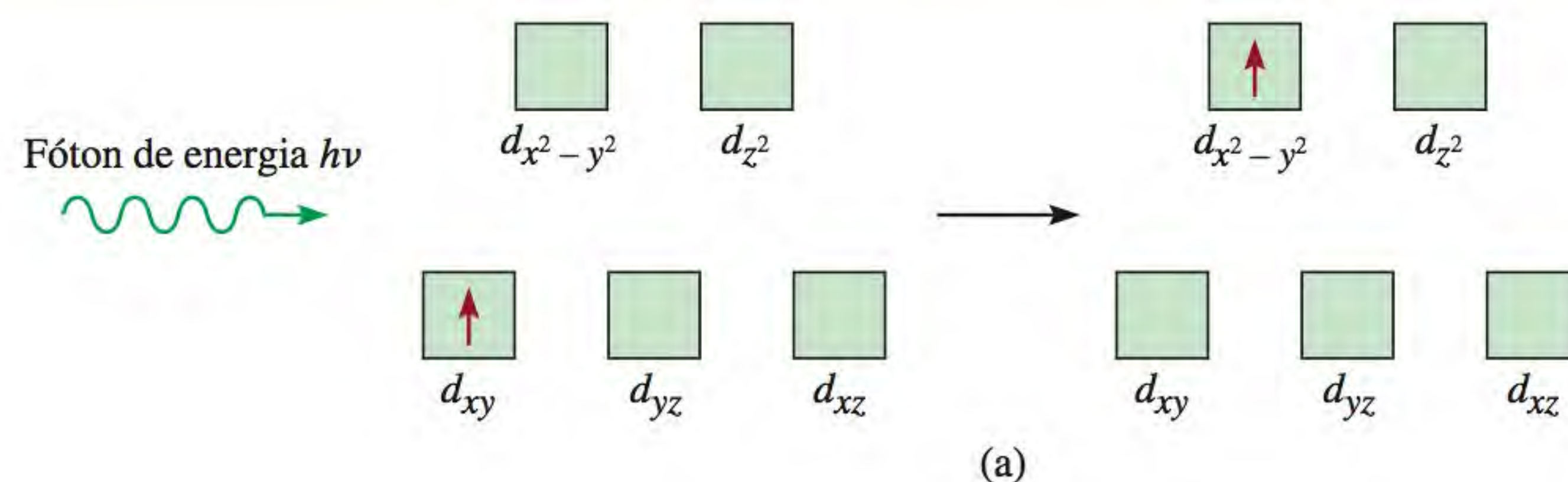



**Figura 23.19** (a) Processo de absorção de um fóton e (b) espectro de absorção do $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. A energia do fóton incidente é igual ao desdobramento do campo cristalino. O máximo de absorção na região visível ocorre em 498 nm.

A melhor maneira de medir o desdobramento do campo cristalino é usar a espectroscopia a fim de determinar o comprimento de onda em que a luz é absorvida. O íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é um exemplo simples, porque o $Ti^{3+}$ tem apenas um elétron 3*d* [Figura 23.19(a)]. O íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorve luz na região visível do espectro (Figura 23.20). O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção é 498 nm [Figura 23.19(b)]. Esta informação permite calcular o desdobramento do campo cristalino da seguinte forma. Começamos escrevendo

**Uma transição entre orbitais *d* deve ocorrer para um complexo de metal de transição ter cor. Logo, os íons com configurações eletrônicas $d^0$ ou $d^{10}$ em geral são incolores.**

$$\Delta = h\nu \qquad (23.1)$$

Também

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

onde *c* é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. Portanto

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{(498\ \text{nm})(1 \times 10^{-9}\ \text{m/1 nm})}$$
$$= 3{,}99 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

**A Equação (7.3) mostra que $E = hc/\lambda$.**

**Figura 23.20** As cores de alguns íons de metais da primeira série de transição em solução. Da esquerda para a direita: $Ti^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$. Os íons $Sc^{3+}$ e $V^{5+}$ são incolores.

Esta é a energia necessária para excitar *um* íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Para exprimir esta diferença de energia nas unidades mais convenientes de quilojoules por mol, escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta &= (3{,}99 \times 10^{-19}\ \text{J/íon})(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{íons/mol}) \\ &= 240.000\ \text{J/mol} \\ &= 240\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Com o auxílio dos dados espectroscópicos para uma série de complexos, todos com o mesmo íon metálico mas ligantes diferentes, os químicos calcularam o desdobramento cristalino para cada ligante e estabeleceram a ***série espectroquímica***, que é *uma lista de ligantes dispostos em ordem crescente da sua capacidade de desdobrar os níveis de energia dos orbitais d:*

A ordem na série espectroquímica é a mesma, qualquer que seja o átomo (ou íon) metálico presente.

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < \text{en} < CN^- < CO$$

Estes ligantes estão em ordem crescente de Δ. CO e $CN^-$ são chamados de *ligantes de campo forte,* porque causam um grande desdobramento dos níveis de energia dos orbitais *d.* Os íons haleto e o íon hidróxido são *ligantes de campo fraco*, porque desdobram menos os orbitais *d*.

### Revisão de conceitos

O íon $Cr^{3+}$ forma complexos octaédricos com dois ligantes neutros X e Y. A cor de $CrX_6^{3+}$ é azul, enquanto a de $CrY_6^{3+}$ é amarela. Qual é o ligante de campo mais forte?

## Propriedades magnéticas

A magnitude do desdobramento do campo cristalino também determina as propriedades magnéticas de um íon complexo. O íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, tendo apenas um elétron *d*, é sempre paramagnético. Contudo, para um íon com vários elétrons *d*, a situação é menos clara. Considere, por exemplo, os complexos octaédricos $[FeF_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (Figura 23.21). A configuração eletrônica de $Fe^{3+}$ é $[Ar]3d^5$ e há duas maneiras possíveis de distribuir os cinco elétrons *d* pelos orbitais *d*. De acordo com a regra de Hund (ver Seção 7.8), atinge-se a estabilidade máxima quando os elétrons são colocados em cinco orbitais separados com spins paralelos. Mas este arranjo apenas pode ser alcançado a um custo: dois dos cinco elétrons têm de ser promovidos aos orbitais de maior energia $d_{x^2-y^2}$ e $d_{z^2}$. Este investimento em energia não é necessário se todos os elétrons ficarem nos orbitais $d_{xy}$, $d_{yz}$ e $d_{xz}$. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli (p. 305), neste caso haverá apenas um elétron desemparelhado.

A Figura 23.22 mostra a distribuição dos elétrons nos orbitais *d* que resulta em complexos de *spin* baixo e de *spin* alto. O arranjo real dos elétrons é determinado pela estabilidade ganha tendo o máximo de *spins* paralelos contra o investimento de energia necessário para promover elétrons para os orbitais *d* mais elevados. Como o $F^-$ é um ligante de campo fraco, os cinco elétrons *d* vão para cinco orbitais *d* separados com *spins* paralelos, criando um complexo de *spin* alto (ver Figura 23.21). Por outro lado, o íon cianeto é um ligante de campo forte, por isso, é energeticamente preferível que os cinco elétrons fiquem nos orbitais inferiores formando-se um complexo de *spin* baixo. Os complexos de *spin* alto são mais paramagnéticos do que os complexos de *spin* baixo.

As propriedades magnéticas de um íon complexo dependem do número de elétrons desemparelhados presentes.

É possível conhecer o número real de elétrons desemparelhados (ou de *spins*) em um complexo por meio de medidas magnéticas e, em geral, os resul-

Energia

Íon $Fe^{3+}$

$d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$

$d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$

$[FeF_6]^{3-}$
(spin alto)

$d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$

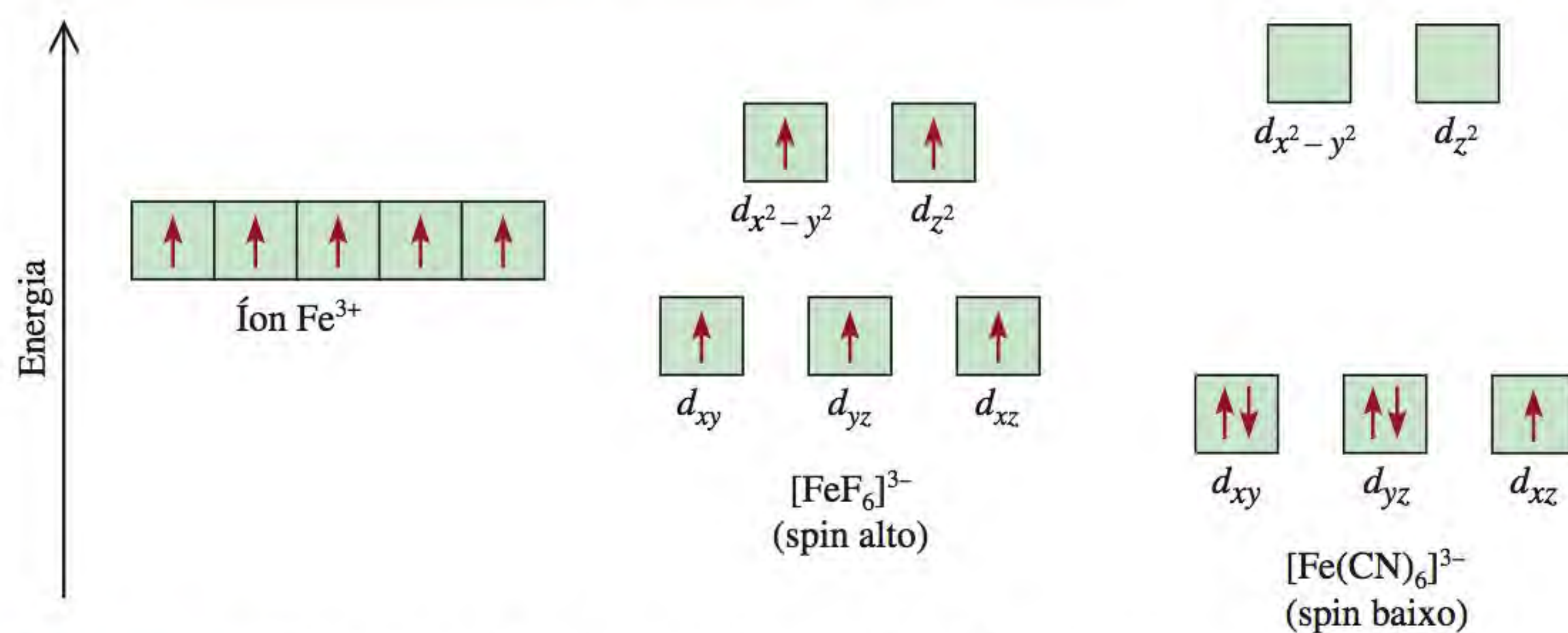
$d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$
(spin baixo)

**Figura 23.21** Diagrama de níveis de energia para o íon $Fe^{3+}$ e para os íons complexos $[FeF_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Spin alto Spin baixo

$d^4$

$d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$

$d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$

$d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$

$d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$

$d^5$

$d^6$

$d^7$

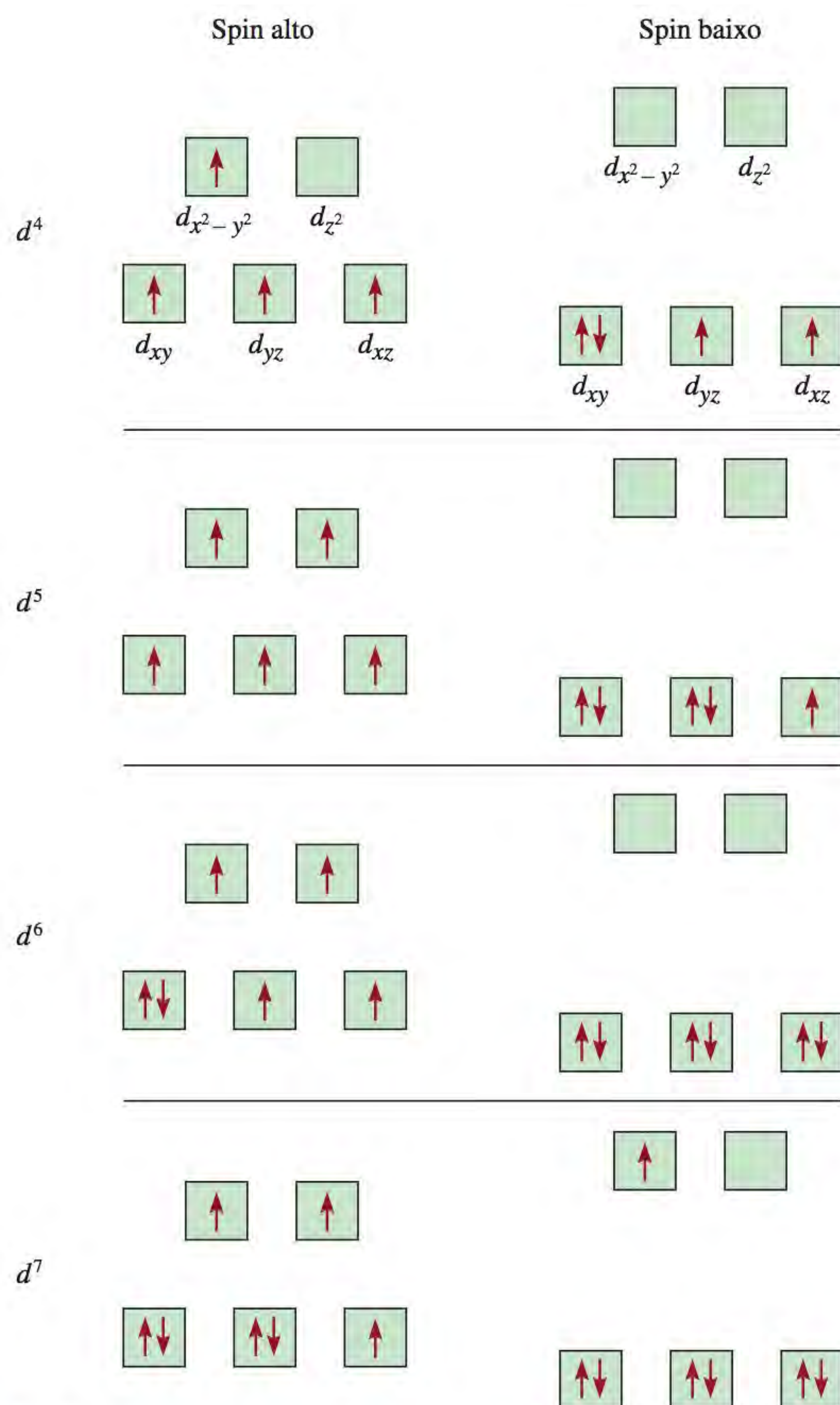



**Figura 23.22** Diagramas de orbitais para os complexos octaédricos de spin alto e de spin baixo correspondentes às configurações eletrônicas $d^4$, $d^5$, $d^6$ e $d^7$. Estas distinções não podem ser feitas para $d^1$, $d^2$, $d^3$, $d^8$, $d^9$ e $d^{10}$.

tados experimentais apoiam as previsões baseadas no desdobramento do campo cristalino. Contudo, só se pode distinguir entre complexos de spin baixo e de spin alto se o íon metálico contiver mais de três e menos de oito elétrons *d*, conforme mostra a Figura 23.22.

## Exemplo 23.4

Preveja o número de *spins* desemparelhados no íon $[Cr(en)_3]^{2+}$.

***Estratégia*** As propriedades magnéticas de um íon complexo dependem da força dos ligantes. Os ligantes de campo forte, que causam um elevado grau de desdobramento entre os níveis de energia dos orbitais *d*, resultam em complexos de *spin* baixo. Os ligantes de campo fraco, que causam um baixo grau de desdobramento entre os níveis de energia dos orbitais *d*, resultam em complexos de *spin* alto.

***Resolução*** A configuração eletrônica do $Cr^{2+}$ é [Ar] $3d^4$. Como en é um ligante de campo forte, é de se esperar que o $[Cr(en)_3]^{2+}$ seja um complexo de *spin* baixo. De acordo com a Figura 23.22, os quatro elétrons serão colocados nos orbitais *d* de menor energia ($d_{xy}$, $d_{yz}$ e $d_{xz}$) e haverá um total de dois *spins* desemparelhados.

Problema semelhante: 23.35.

***Exercício*** Quantos spins desemparelhados há em $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$? ($H_2O$ é um ligante de campo fraco.)

## Complexos tetraédricos e quadrados planares

Até agora nos concentramos nos complexos octaédricos. O desdobramento dos níveis de energia dos orbitais *d* em dois outros tipos de complexos – tetraédricos e quadrados planares – também pode ser explicado satisfatoriamente pela teoria do campo cristalino. De fato, o padrão para o desdobramento de um íon tetraédrico é exatamente o inverso do dos complexos octaédricos. Neste caso, os orbitais $d_{xy}$, $d_{yz}$ e $d_{xz}$ estão dirigidos mais para perto dos ligantes e, portanto, têm maior energia do que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{z^2}$ (Figura 23.23). A maioria dos complexos tetraédricos são complexos de *spin* alto. Presumivelmente, o arranjo tetraédrico reduz a magnitude das interações metal-ligante, resultando em um valor mais baixo de Δ em comparação com o caso octaédrico. Esta é uma hipótese razoável, pois o número de ligantes é menor em um complexo tetraédrico.

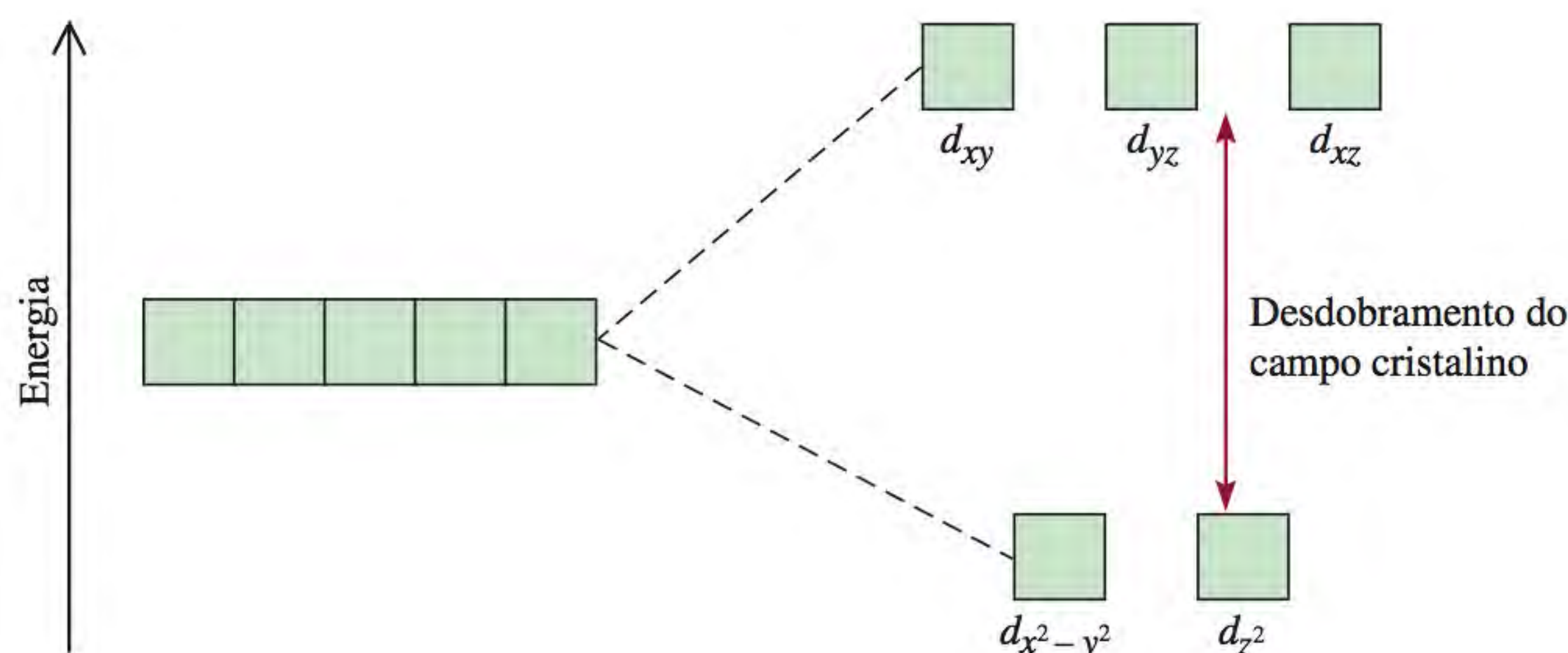
De acordo com a Figura 23.24, o padrão do desdobramento para os complexos quadrados planares é o mais complicado. Certamente o orbital $d_{x^2-y^2}$ possui a energia mais alta (como no caso octaédrico) e o orbital $d_{xy}$ a segunda mais alta. Contudo, a posição relativa dos orbitais $d_{z^2}$, $d_{xz}$ e $d_{yz}$ não pode ser determinada apenas por inspeção e tem de ser calculada.



**Figura 23.23** Desdobramento do campo cristalino entre os orbitais *d* em um complexo tetraédrico.

Energia

$d_{x^2-y^2}$

$d_{xy}$

$d_{z^2}$

$d_{xz}$ $d_{yz}$

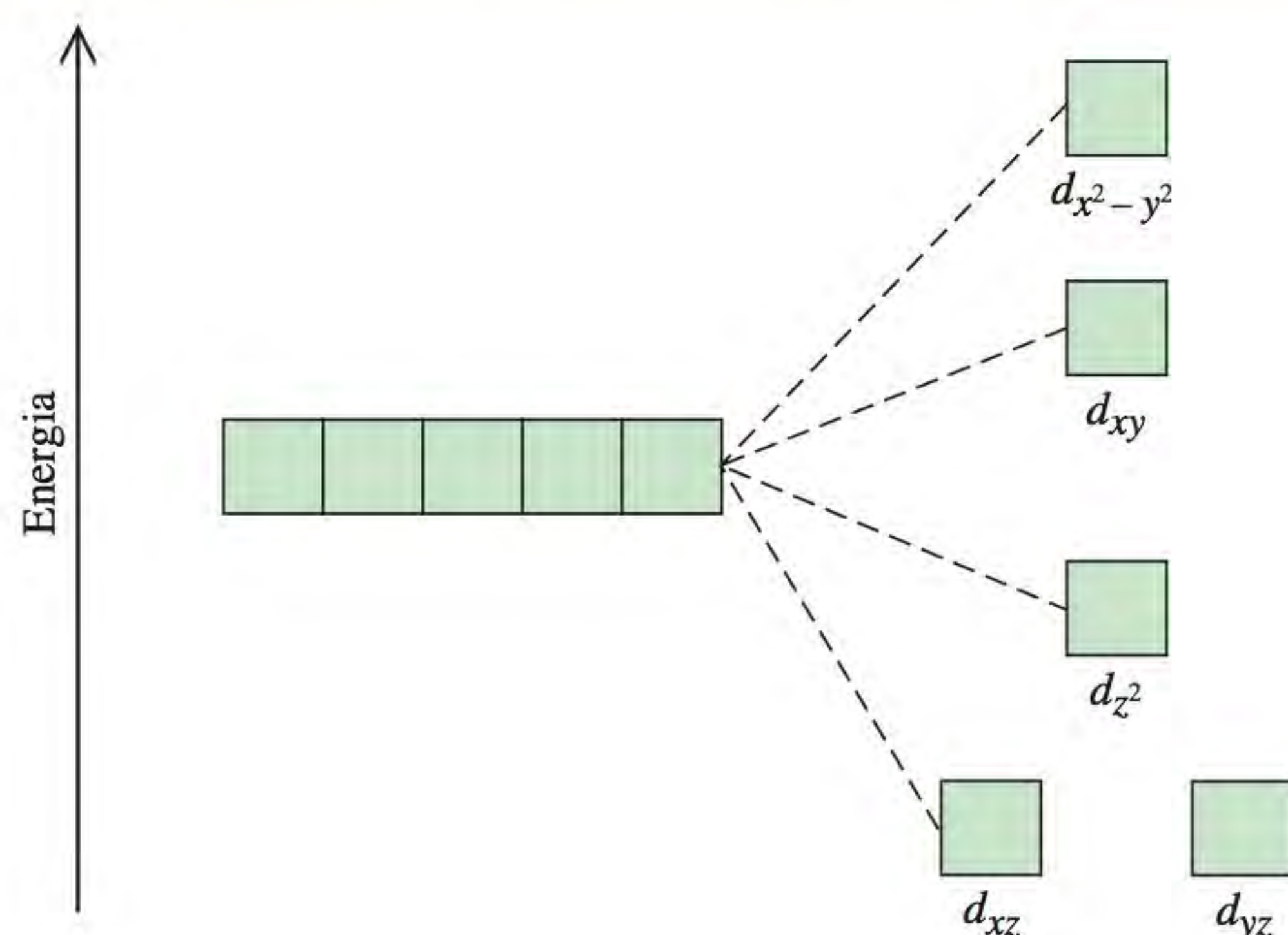



**Figura 23.24** Diagrama dos níveis de energia para um complexo quadrado-planar. Como há mais de dois níveis de energia, não podemos definir o desdobramento do campo cristalino como para os complexos octaédricos e tetraédricos.

## 23.6 Reações dos compostos de coordenação

Os íons complexos passam por reações de troca (ou substituição) de ligantes em solução. As velocidades destas reações variam muito, dependendo da natureza do íon metálico e dos ligantes.

Ao estudar as reações de troca de ligantes, por vezes é útil distinguir entre a estabilidade de um complexo e a sua tendência para reagir, à qual chamaremos de *labilidade cinética*. A estabilidade, neste contexto, é uma propriedade termodinâmica, que é medida em termos da constante de formação da espécie $K_f$ (ver p. 758). Por exemplo, dizemos que o íon complexo tetracianoniquelato(II) é estável porque tem uma constante de formação grande ($K_f \approx 1 \times 10^{30}$)

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$$

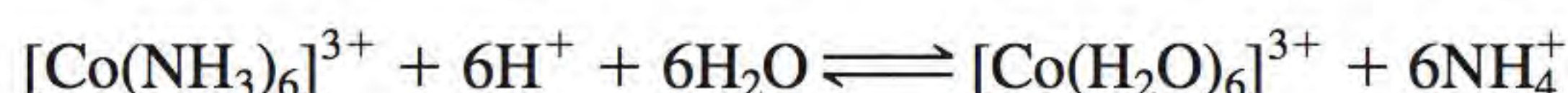
Usando íons cianeto marcados com o isótopo radioativo carbono-14, os químicos mostraram que o $[Ni(CN)_4]^{2-}$ sofre troca de ligantes muito rapidamente quando em solução. O equilíbrio a seguir estabelece-se praticamente assim que as espécies são misturadas:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4{}^*CN^- \rightleftharpoons [Ni({}^*CN)_4]^{2-} + 4CN^-$$

Em equilíbrio, há uma distribuição de íons $^*CN^-$ no íon complexo.

onde o asterisco denota um átomo de $^{14}C$. Os complexos como o íon tetracianoniquelato(II) são chamados ***complexos lábeis*** porque *sofrem reações rápidas de troca de ligantes*. Assim, uma espécie termodinamicamente estável (isto é, uma espécie que tem uma constante de formação grande) não é necessariamente não reativa. (Na Seção 13.4 vimos que quanto menor for a energia de ativação, maior é a constante de velocidade.)

Um complexo termodinamicamente *instável* em solução ácida é o $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. A constante de equilíbrio para a reação a seguir é cerca de $1 \times 10^{20}$:

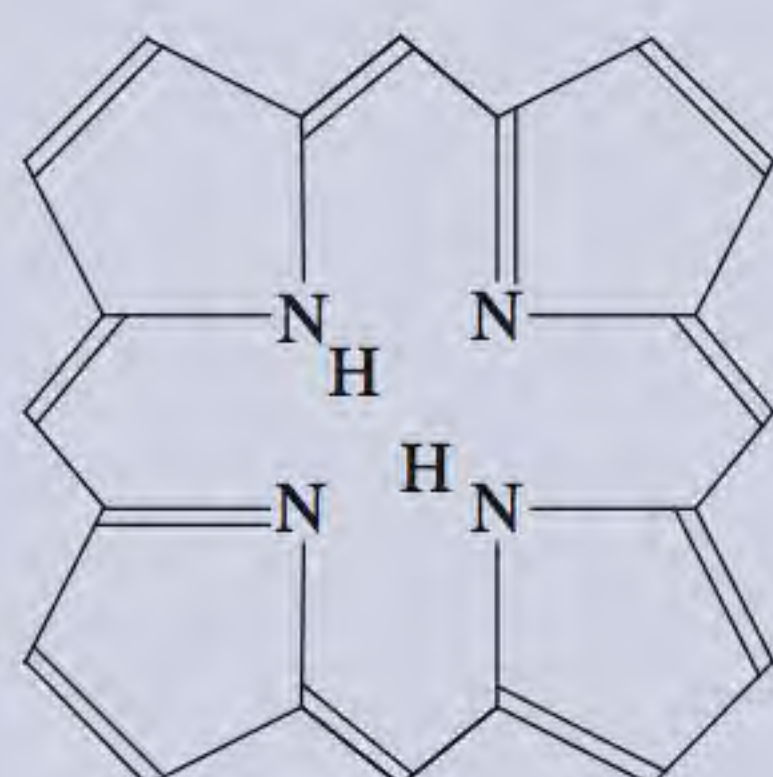
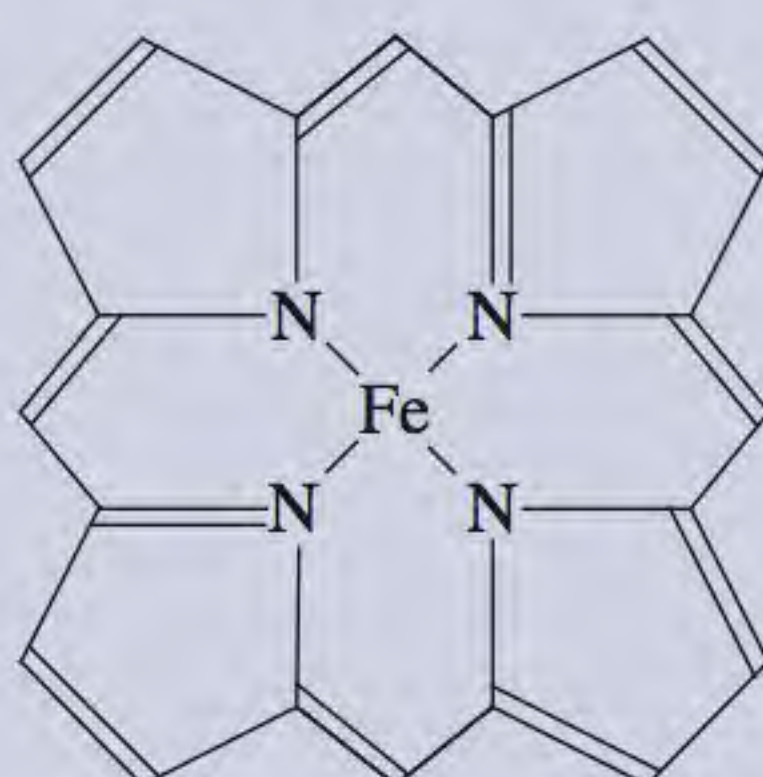
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

Quando se atinge o equilíbrio, a concentração do íon $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é muito baixa. Contudo, esta reação precisa de vários dias para se completar devido à inércia do íon $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Este é um exemplo de um ***complexo inerte***, um *íon complexo que sofre reações de troca de ligantes muito lentamente* (da ordem de horas ou mesmo dias). Isso mostra que uma espécie termodinamicamente instável não é necessariamente uma espécie quimicamente reativa. A velocidade da reação é determinada pela energia de ativação que, neste caso, é elevada.

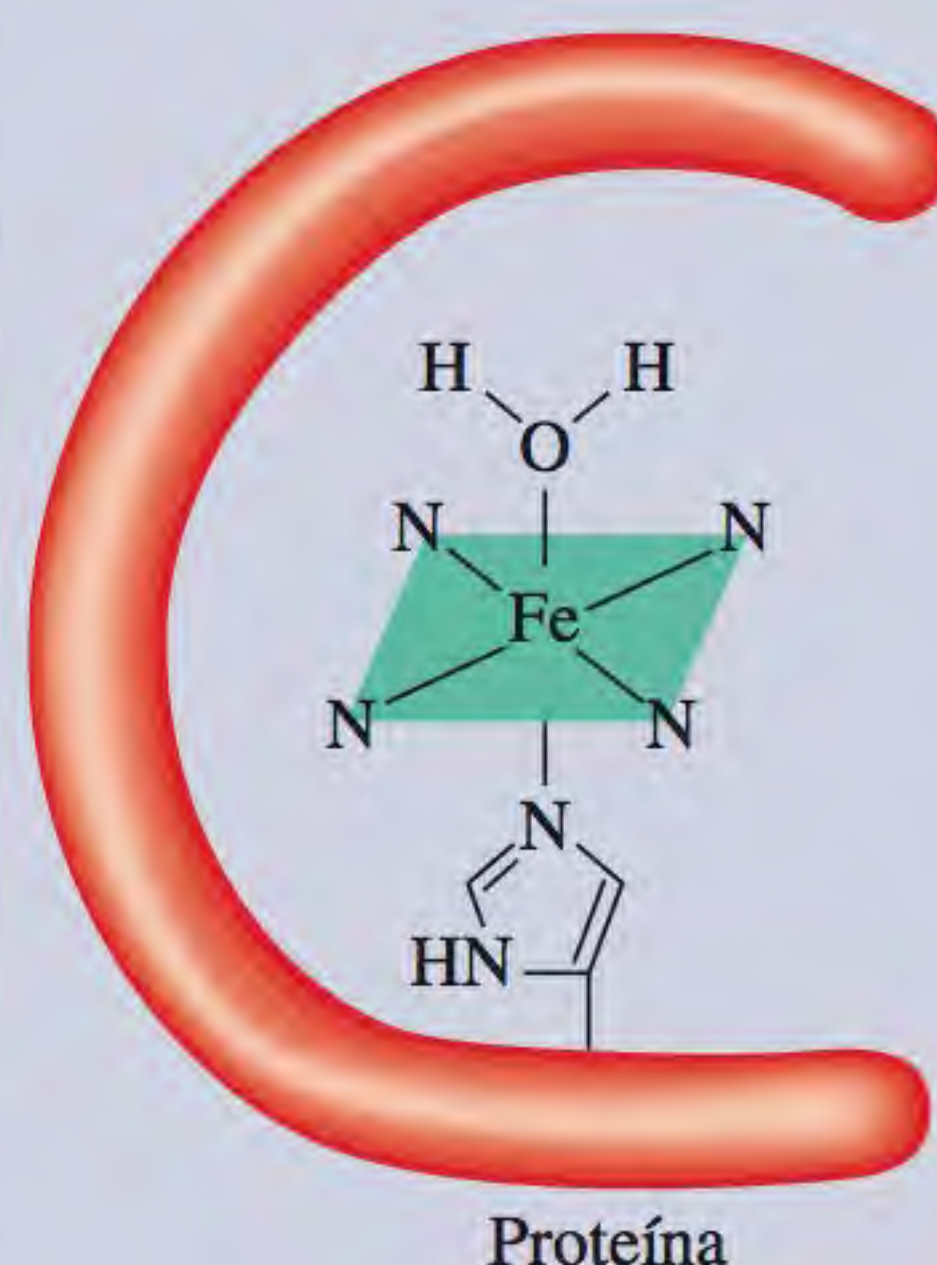
QUÍMICA EM AÇÃO

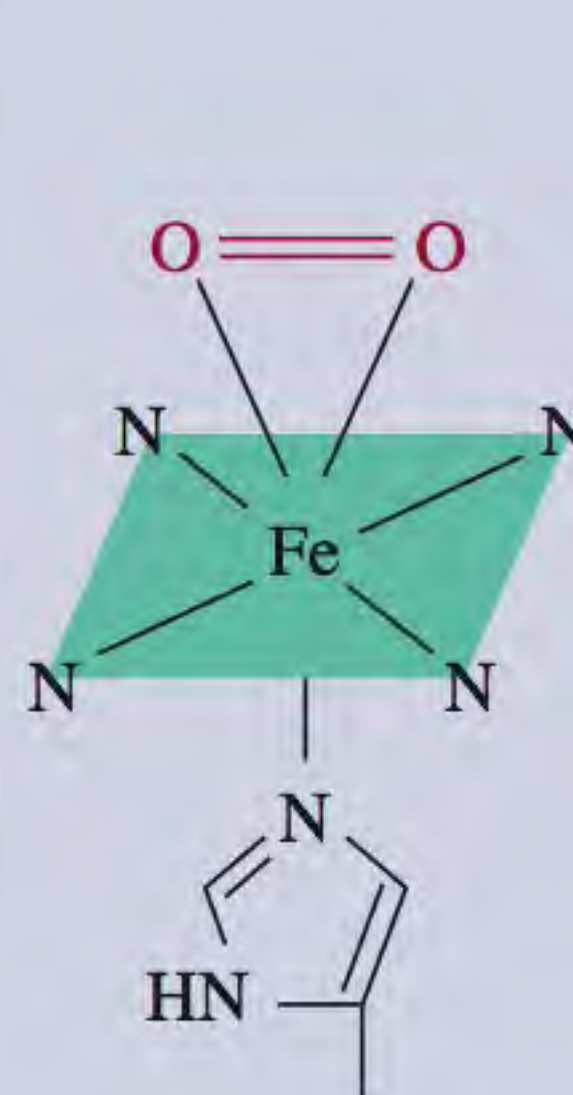
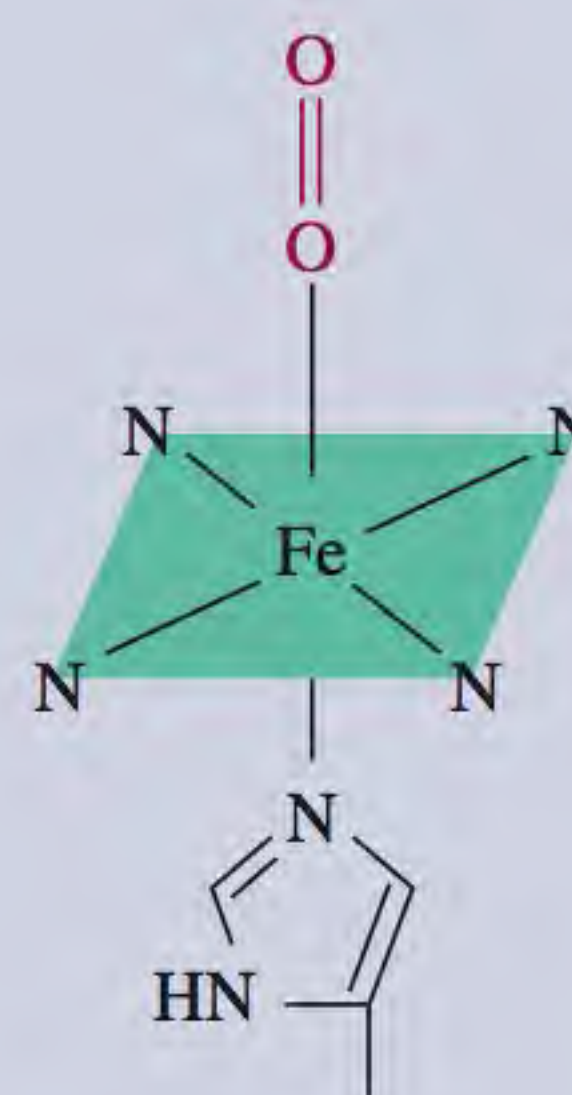
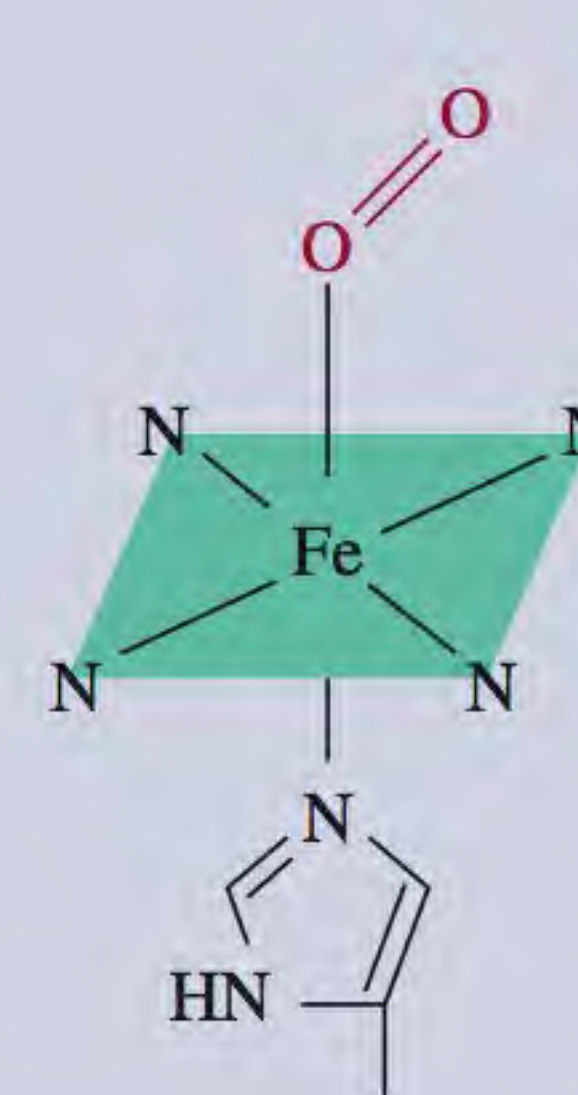
## Compostos de coordenação em sistemas vivos

Os compostos de coordenação desempenham diferentes papéis nos animais e nas plantas, sendo essenciais no armazenamento e no transporte de oxigênio, na fotossíntese e como agentes de transferência de elétrons e catalisadores. Aqui focamos os compostos contendo ferro e magnésio.

Devido à sua função central como transportador de oxigênio para os processos metabólicos, a hemoglobina é provavelmente a mais estudada das proteínas. A molécula contém quatro longas cadeias enroladas chamadas *subunidades*. A hemoglobina transporta o oxigênio no sangue dos pulmões para os tecidos, onde leva as moléculas de oxigênio à mioglobina. A mioglobina, que contém apenas uma subunidade, armazena o oxigênio para os processos metabólicos nos músculos.

A molécula de porfina forma uma parte importante da estrutura da hemoglobina. Por coordenação com um metal, os íons $H^+$ que estão ligados a dois dos quatro átomos de nitrogênio na porfina são deslocados. Os complexos derivados da porfina chamam-se *porfirinas* e a combinação ferro-porfirina é denominada grupo *heme*. O ferro no grupo heme tem um

Porfina

porfirina-$Fe^{2+}$

Estruturas simplificadas da molécula de porfina e do complexo porfirina-$Fe^{2+}$.

Proteína

O grupo heme da hemoglobina. O íon $Fe^{2+}$ está coordenado com os átomos de nitrogênio do grupo heme. O ligante por baixo da porfirina é o grupo histidina, que está ligado à proteína. O sexto ligante é uma molécula de água.

(a) (b) (c)

Três maneiras possíveis de o oxigênio molecular se ligar ao grupo heme da hemoglobina. A estrutura apresentada em (a) teria um número de coordenação 7, considerado pouco provável para complexos de Fe(II). Embora o arranjo de ponta de (b) pareça mais razoável, as evidências indicam a estrutura em (c) como a correta.

A maioria dos íons complexos que contêm $Co^{3+}$, $Cr^{3+}$ e $Pt^{2+}$ são cineticamente inertes. Estes compostos trocam ligantes muito lentamente e, por isso, são fáceis de estudar em solução. Como resultado, grande parte do nosso conhecimento sobre as ligações, a estrutura e a isomeria de compostos de coordenação provém dos estudos destes compostos.

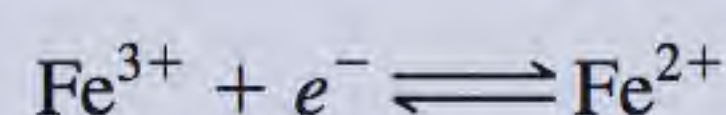
## 23.7 Aplicações dos compostos de coordenação

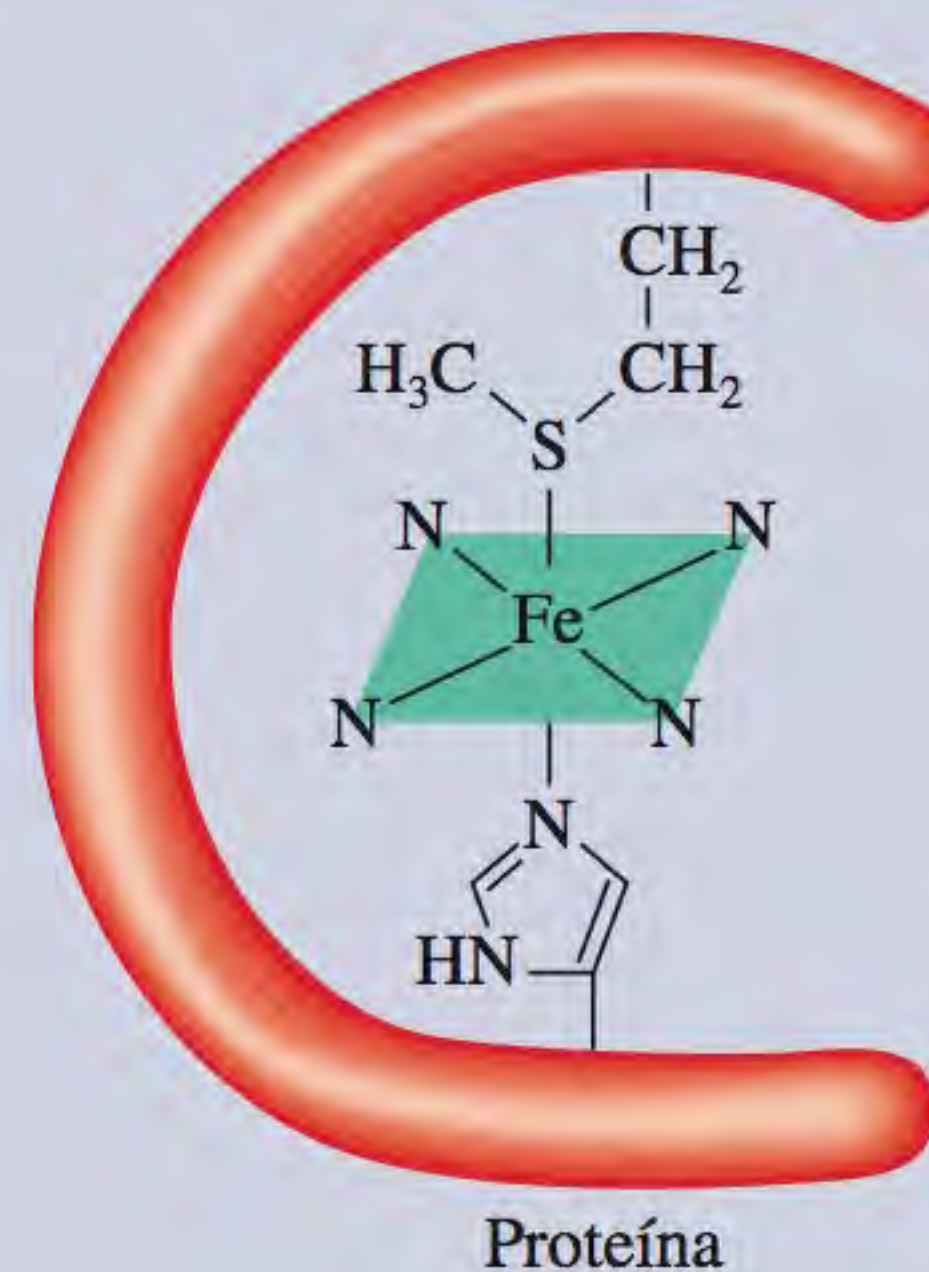
Os compostos de coordenação encontram-se em sistemas vivos e têm muitas aplicações no lar, na indústria e na medicina. Descrevemos alguns exemplos aqui e no texto *Química em Ação* nesta página.

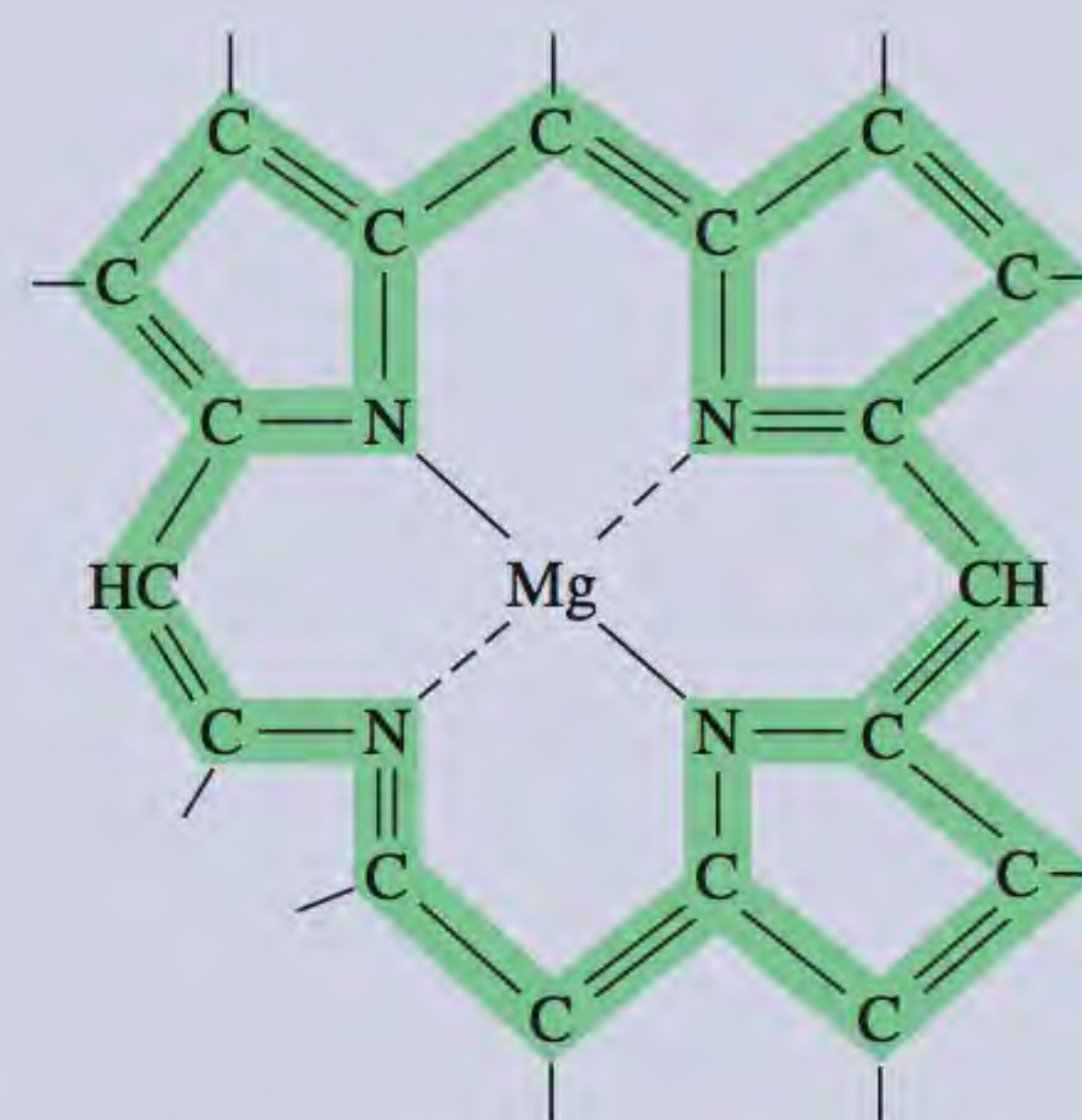
número de oxidação de +2; ele está coordenado aos quatro átomos de nitrogênio no grupo porfina e também a um átomo de nitrogênio doador em um ligante associado à proteína. O sexto ligante é uma molécula de água, que se liga ao íon $Fe^{2+}$ do outro lado do anel para completar o complexo octaédrico. Esta molécula de hemoglobina chama-se *desoxihemoglobina* e confere uma cor azulada ao sangue venoso. O ligando água pode ser facilmente substituído por oxigênio molecular para formar a oxihemoglobina vermelha encontrada no sangue arterial. Cada subunidade contém um grupo heme, portanto, cada molécula de hemoglobina pode ligar-se a até quatro moléculas de $O_2$.

Há três estruturas possíveis para a oxihemoglobina. Durante vários anos, não era claro o arranjo exato da molécula de oxigênio em relação ao grupo da porfirina. A maior parte das provas experimentais sugere que a ligação entre o O e o Fe está inclinada em relação ao grupo heme.

O grupo porfirina é um agente quelante muito eficaz e não é de surpreender que o encontremos em vários sistemas biológicos. O complexo ferro-heme está presente em outra classe de proteínas, os *citocromos*. O ferro forma um complexo octaédrico nestas proteínas, mas como os dois grupos histidina e metionina estão fortemente ligados ao íon metálico, eles não podem ser substituídos pelo oxigênio ou qualquer outro ligante. Em vez disso, os citocromos atuam como transportadores de elétrons, os quais são essenciais aos processos metabólicos. Nos citocromos, o ferro sofre reações redox rápidas e reversíveis:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

que estão associadas à oxidação de moléculas orgânicas, como os carboidratos.

A molécula de clorofila, necessária à fotossíntese das plantas, também contém o anel porfirina, mas neste caso o metal é o íon $Mg^{2+}$ em vez do $Fe^{2+}$.



O grupo heme no citocromo c. Os ligantes acima e abaixo da porfirina são o grupo metionina e o grupo histidina da proteína, respectivamente.



A estrutura da porfirina na clorofila. As linhas tracejadas indicam as ligações covalentes coordenadas. Em verde está representada a porção da molécula onde há elétrons deslocalizados.

## Metalurgia

A extração da prata e do ouro pela formação de complexos com cianeto (p. 967) e a purificação do níquel (p. 939) convertendo o metal no composto gasoso $Ni(CO)_4$ são exemplos típicos do uso de compostos de coordenação em processos metalúrgicos.

## Agentes quelantes terapêuticos

Já mencionamos que o agente quelante EDTA é usado no tratamento de envenenamento com chumbo. Alguns compostos contendo platina podem inibir com eficácia o crescimento de células cancerígenas. Na página 1020 é discutido um caso específico.

QUÍMICA EM AÇÃO

## Cisplatina – droga anticancerígena

A sorte tem muitas vezes um papel importante nas grandes descobertas científicas, mas é preciso uma pessoa atenta e bem treinada para reconhecer o significado de uma descoberta acidental e tirar toda a vantagem dela. Isso aconteceu quando, em 1964, o biofísico Barnett Rosenberg e o seu grupo de pesquisa na Universidade do Estado de Michigan estavam estudando o efeito de um campo elétrico no crescimento de bactérias. Para isso, eles suspenderam uma cultura de bactérias entre dois eletrodos de platina e passaram uma corrente elétrica através dela. Para sua surpresa, verificaram que ao fim de cerca de uma hora, as bactérias deixaram de se dividir. Não demorou muito para o grupo determinar que uma substância contendo platina extraída da cultura de bactérias inibia a divisão das células.

Rosenberg pensou que o composto de platina poderia ser útil como um agente anticancerígeno, pois o câncer envolve a divisão descontrolada das células afetadas, assim, tratou de identificar a substância. Dada a presença de amônia e íons cloreto na solução durante a eletrólise, Rosenberg sintetizou vários compostos de platina contendo amônia e cloro. O que provou ser o mais eficaz na inibição da divisão celular foi a *cis*-diamindicloroplatina(II) $[PtCl_2(NH_3)_2]$, também chamada de cisplatina.

Cisplatina, um composto amarelo-claro, é administrado por via intravenosa aos pacientes com câncer.

O mecanismo para a ação da cisplatina é a quelação do DNA (ácido desoxirribonucleico), a molécula que contém o código genético. Durante a divisão celular, a dupla hélice do DNA separa-se em cadeias singulares, que têm de ser rigorosamente copiadas para que as células novas sejam exatamente iguais às células-mãe. Estudos com raios X mostram que a cisplatina se liga ao DNA formando ligações cruzadas nas quais os dois íons cloreto da cisplatina são substituídos por átomos de nitrogênio na base guanina adjacente na *mesma* cadeia do DNA. (A guanina é uma das quatro bases no DNA, ver Figura 25.17.) Consequentemente, a estrutura em dupla hélice assume uma configuração inclinada no ponto de ligação. Os cientistas acreditam que esta distorção estrutural é um fator-

### Análise Química

Embora o EDTA tenha uma grande afinidade para inúmeros íons metálicos (especialmente íons +2 e +3), outros quelatos são mais seletivos na formação de ligações. Por exemplo, a dimetilglioxima,

$$H_3C-C(=N-OH)-C(=N-OH)-CH_3$$

forma um sólido insolúvel vermelho-tijolo com o $Ni^{2+}$ e um sólido insolúvel amarelo-vivo com o $Pd^{2+}$. Estas cores características são usadas em análise qualitativa para identificar o níquel e o paládio. Além disso, pode-se determinar as quantidades de íons presentes por análise gravimétrica (ver Seção 4.6) da seguinte maneira: a uma solução contendo, digamos, íons $Ni^{2+}$, adicionamos um excesso do reagente dimetilglioxima e forma-se um precipitado vermelho-

Uma suspensão aquosa de bis(dimetilglioximato)níquel(II).

-chave na inibição da replicação. A célula danificada é destruída pelo sistema de imunização do corpo. Como a ligação da cisplatina ao DNA requer que os dois átomos de cloro estejam do mesmo lado do complexo, o isômero *trans* do composto é totalmente ineficaz como droga anticancerígena. Infelizmente, a cisplatina pode causar efeitos colaterais graves, incluindo danos severos nos rins. Portanto, as investigações em curso estão direcionadas para encontrar complexos relacionados que destruam as células cancerígenas com menos prejuízo para as células sadias.

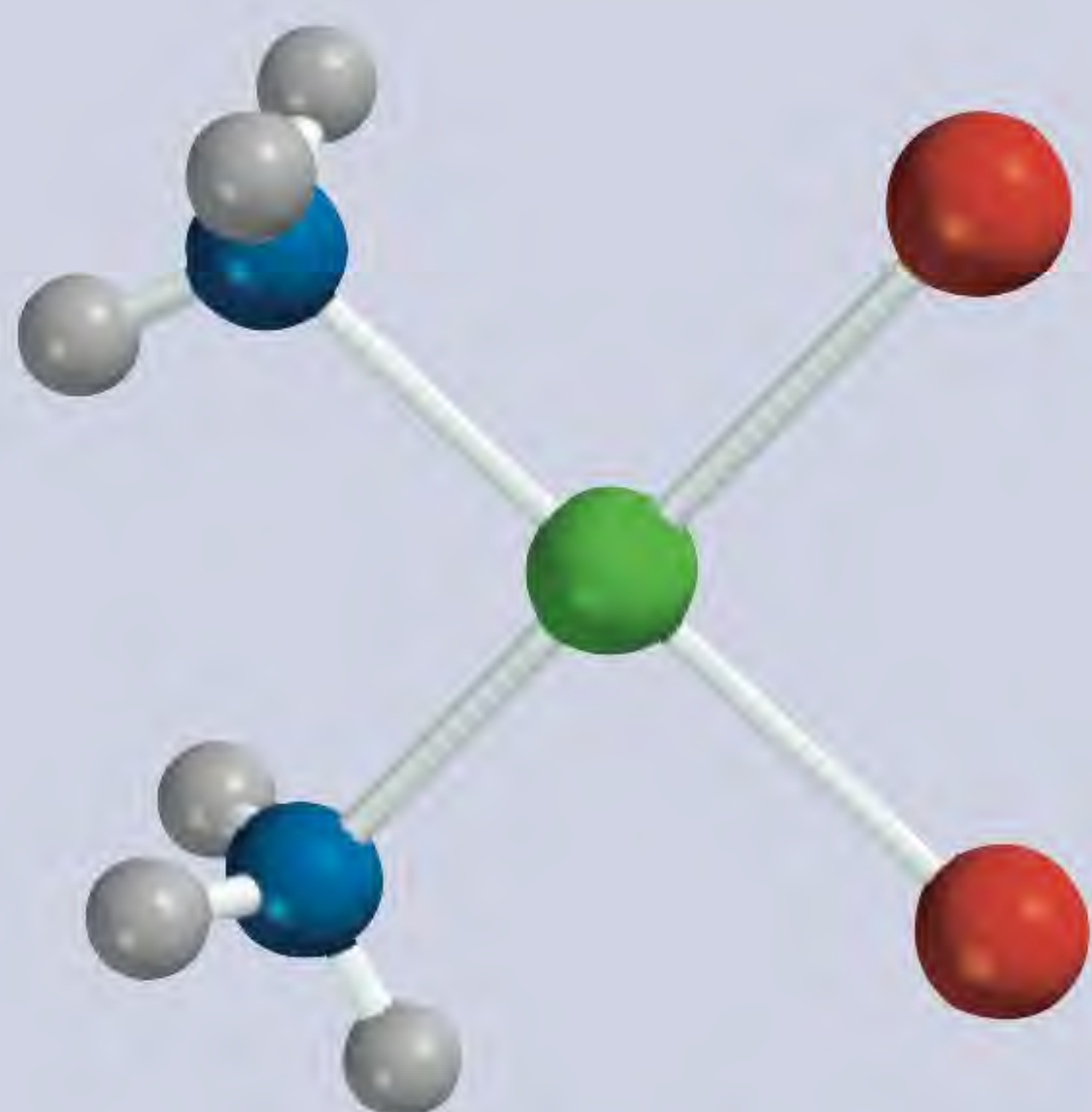
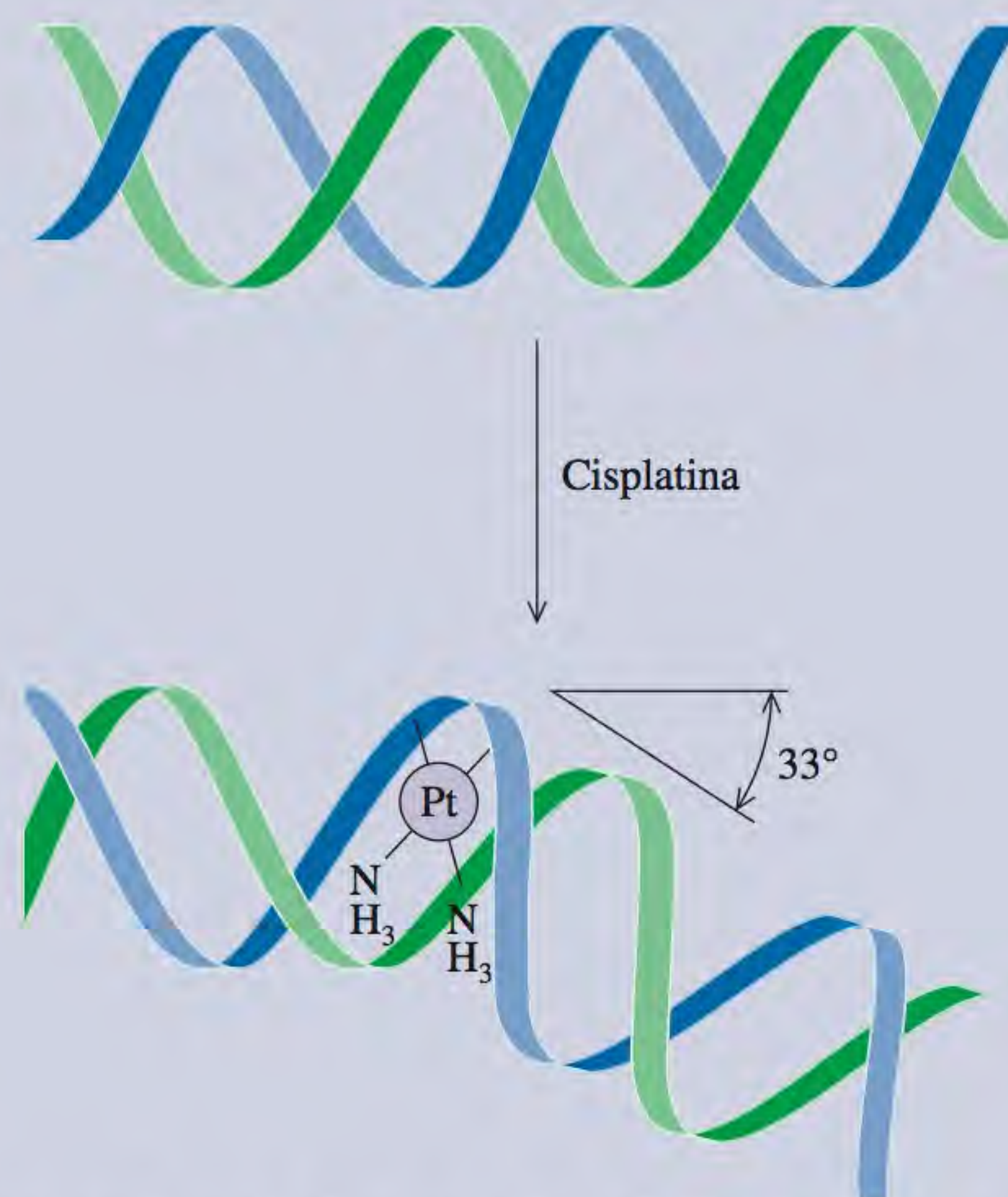
*cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$

Cisplatina

Pt

$NH_3$

$NH_3$

33°

A cisplatina destrói a capacidade das células cancerígenas se reproduzirem ao mudar a configuração do seu DNA. Ela liga-se a dois pontos na cadeia do DNA, fazendo-a dobrar cerca de 33° afastando-se do resto da cadeia. A estrutura deste aduto do DNA foi elucidada pelo grupo do Professor Stephen Lippard no MIT.

-tijolo. O precipitado é então filtrado, seco e pesado. Conhecendo a fórmula do complexo (Figura 23.25), podemos calcular a quantidade de níquel presente na solução inicial.

O—H·····O

$H_3C$ N N $CH_3$

C C

Ni

C C

$H_3C$ N N $CH_3$

O·····H—O

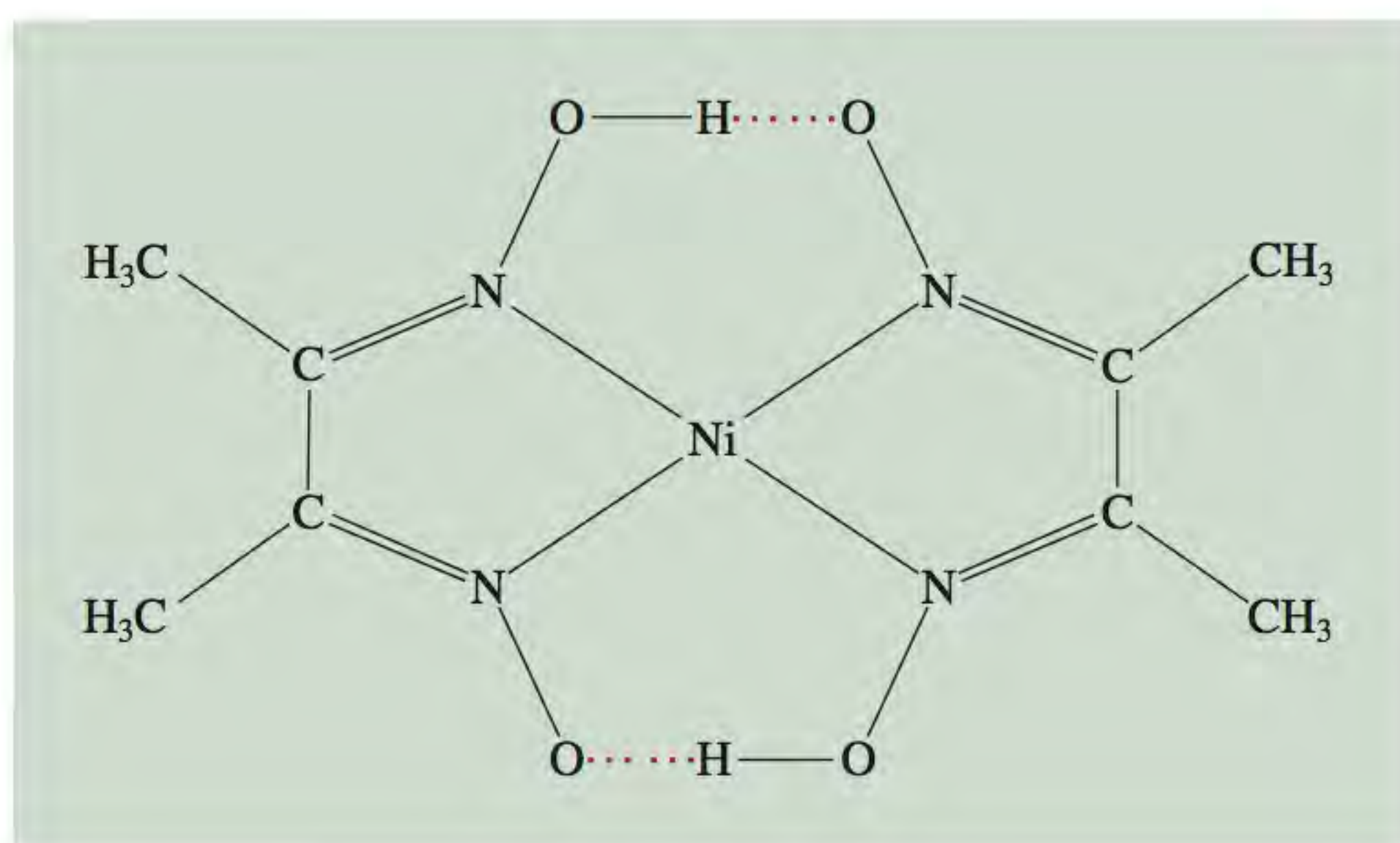
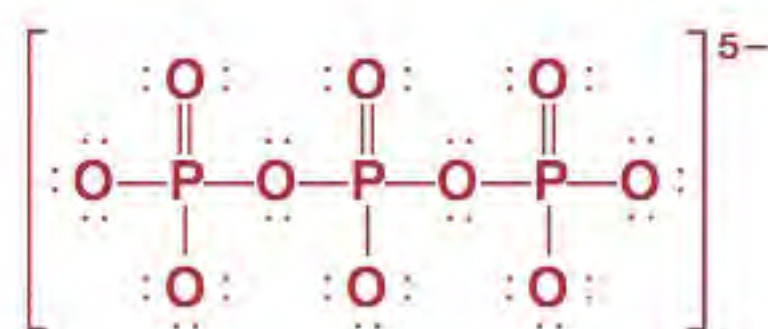



**Figura 23.25** Estrutura da dimetilglioxima níquel. Repare que a estrutura global é estabilizada por ligações de hidrogênio.

Íon tripolifosfato.

## Detergentes

A ação de limpeza do sabão em água dura é prejudicada pela reação dos íons $Ca^{2+}$ na água com as moléculas de sabão para formar sais insolúveis ou coágulos. No final da década de 1940, a indústria de detergentes introduziu um "componente", geralmente tripolifosfato de sódio, para contornar este problema. O íon tripolifosfato é um agente quelante eficaz, que forma complexos solúveis e estáveis com os íons $Ca^{2+}$. O tripolifosfato de sódio revolucionou a indústria de detergentes. Contudo, como os fosfatos são nutrientes das plantas, as águas de esgoto contendo fosfatos, quando descarregadas nos rios e nos lagos, provocam o desenvolvimento de algas, resultando na falta de oxigênio. Nestas condições, a vida aquática eventualmente sucumbirá. Este processo é designado *eutrofização*. Assim, os detergentes fosfatados foram banidos em muitos locais desde a década de 1970 e os fabricantes reformularam os seus produtos a fim de eliminar os fosfatos.

## Equações-chave

$\Delta = h\nu$ (23.1) Desdobramento do campo cristalino.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Os metais de transição têm em geral subcamadas *d* parcialmente preenchidas e uma grande tendência para formar complexos. Os compostos que contêm íons complexos são chamados de compostos de coordenação.
2. Os metais de transição da primeira série (do escândio ao cobre) são os mais comuns de todos os metais de transição; a sua química é característica de todo o grupo.
3. Os íons complexos consistem de um íon metálico rodeado de ligantes. Os átomos doadores no ligante contribuem com um par de elétrons cada para o íon metálico central em um complexo.
4. Os compostos de coordenação podem apresentar isomeria geométrica e/ou óptica.
5. A teoria do campo cristalino explica as ligações nos complexos em termos de interações eletrostáticas. De acordo com a teoria do campo cristalino, em um complexo octaédrico, os orbitais *d* são desdobrados em dois orbitais de energia mais alta e três de menor energia. A diferença de energia entre estes dois conjuntos de orbitais *d* é o desdobramento do campo cristalino.
6. Os ligantes de campo forte provocam um desdobramento do campo cristalino grande e os de campo fraco provocam um desdobramento pequeno. Os *spins* dos elétrons tendem a ser paralelos com os ligantes de campo fraco e emparelhados com os de campo forte. Assim, é preciso um maior investimento em energia para promover os elétrons para os orbitais *d* superiores.
7. Os íons complexos sofrem reações de troca de ligantes em solução.
8. Os compostos de coordenação têm aplicações em muitas áreas, por exemplo, como antídotos para envenenamentos com metais e na análise química.

## Palavras-chave

Agente quelante, p. 1003
Átomo doador, p. 1003
Complexo inerte, p. 1017
Complexo lábil, p. 1017
Composto de coordenação, p. 1002
Desdobramento do campo cristalino (Δ), p. 1012
Enantiômero, p. 1009
Estereoisômero, p. 1007
Isômeros geométricos, p. 1008
Isômeros ópticos, p. 1008
Ligante, p. 1002
Mistura racêmica, p. 1009
Número de coordenação, p. 1003
Polarímetro, p. 1009
Quelato, p.1003
Quiral, p. 1009
Série espectroquímica, p. 1014

# Questões e problemas

## Propriedades dos metais de transição

### *Questões de revisão*

**23.1** O que distingue um metal de transição de um elemento representativo?

**23.2** Por que o zinco não é considerado um metal de transição?

**23.3** Explique por que os raios atômicos diminuem muito gradualmente do escândio ao cobre.

**23.4** Sem recorrer ao texto, escreva as configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos metais da primeira série de transição. Explique quaisquer irregularidades.

**23.5** Escreva as configurações eletrônicas dos íons a seguir: $V^{5+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Sc^{3+}$, $Ti^{4+}$.

**23.6** Por que os metais de transição têm mais estados de oxidação do que os outros elementos?

**23.7** Indique os estados de oxidação mais altos dos elementos desde o escândio até o cobre.

**23.8** Por que o crômio parece ser menos reativo do que sugere o seu potencial padrão de redução?

## Compostos de coordenação

### *Questões de revisão*

**23.9** Defina os seguintes termos: composto de coordenação, ligante, átomo doador, número de coordenação, agente quelante.

**23.10** Descreva a interação entre um átomo doador e um átomo metálico em termos de uma reação ácido-base de Lewis.

### *Problemas*

**23.11** Complete as afirmações a seguir sobre o íon complexo $[CoCN(en)_2(H_2O)]^{2+}$, (a) en é a abreviatura de _______. (b) O número de oxidação do Co é _______. (c) O número de coordenação do Co é _______. (d) _______ é um ligante bidentado.

**23.12** Complete as afirmações a seguir sobre o íon complexo $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. (a) O número de oxidação do Cr é _______. (b) O número de coordenação do Cr é _______. (c) _______ é um ligante bidentado.

**23.13** Indique os números de oxidação dos metais nas seguintes espécies: (a) $K_3[Fe(CN)_6]$, (b) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, (c) $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

**23.14** Indique os números de oxidação dos metais nas seguintes espécies: (a) $Na_2MoO_4$, (b) $MgWO_4$, (c) $Fe(CO)_5$.

**23.15** Quais são os nomes sistemáticos para os seguintes compostos e íons? (a) $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$. (b) $CrCl_3(NH_3)_3$. (c) $[CoBr_2(en)_2]$. (d) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

**23.16** Quais são os nomes sistemáticos para os seguintes compostos e íons?

(a) $[cis\text{-}CoCl_2(en)_2]^+$

(b) $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$

(c) $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$

**23.17** Escreva as fórmulas de cada um dos seguintes íons e compostos: (a) tetrahidroxozincato(II). (b) cloreto de pentaaquoclorocrômio(III). (c) tetrabromocuprato(II). (d) etilenodiaminatetra-acetatoferrato(II).

**23.18** Escreva as fórmulas de cada um dos seguintes íons e compostos: (a) diclorobis(etilenodiamina)crômio(III), (b) pentacarbonilferro(0), (c) tetracianocuprato(II) de potássio, (d) cloreto de tetraaminaaquoclorocobalto(III).

## Estrutura dos compostos de coordenação

### *Questões de revisão*

**23.19** Defina os seguintes termos: estereoisômeros, isômeros geométricos, isômeros ópticos, luz polarizada plana.

**23.20** Especifique quais das estruturas a seguir podem exibir isomeria geométrica: (a) linear, (b) quadrado-planar, (c) tetraédrica, (d) octaédrica.

**23.21** O que determina se uma molécula é quiral? Como um polarímetro mede a quiralidade de uma molécula?

**23.22** Explique os seguintes termos: (a) enantiômeros, (b) misturas racêmicas.

### *Problemas*

**23.23** O íon complexo $[NiBr_2(CN)_2]^{2-}$ tem uma geometria quadrada-planar. Desenhe as estruturas dos isômeros geométricos deste complexo.

**23.24** Quantos isômeros geométricos há nas seguintes espécies? (a) $[CoCl_4(NH_3)_2]^-$, (b) $[CoCl_3(NH_3)_3]$.

**23.25** Desenhe as estruturas de todos os isômeros geométricos e ópticos de cada um dos complexos de cobalto a seguir:

(a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(b) $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$

(c) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$

**23.26** Desenhe as estruturas de todos os isômeros geométricos e ópticos de cada um dos complexos de cobalto a seguir: (a) $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$, (b) $[Co(en)_3]^{3+}$.

## Ligações nos compostos de coordenação

### *Questões de revisão*

**23.27** Descreva sucintamente a teoria do campo cristalino.

**23.28** Defina os seguintes termos: desdobramento do campo cristalino, complexo de spin alto, complexo de spin baixo, série espectroquímica.

**23.29** Qual é a origem da cor nos compostos de coordenação?

**23.30** Os compostos que contêm o íon $Sc^{3+}$ são incolores, enquanto os que contêm o íon $Ti^{3+}$ são coloridos. Justifique.

**23.31** Que fatores determinam se um dado complexo será diamagnético ou paramagnético?

**23.32** Para o mesmo tipo de ligantes, explique por que o desdobramento do campo cristalino para um complexo octaédrico é sempre maior do que para um complexo tetraédrico.

### *Problemas*

**23.33** O íon $[Ni(CN)_4]^{2-}$, que tem uma geometria quadrado-planar, é diamagnético, enquanto o íon $[NiCl_4]^{2-}$, que tem uma geometria tetraédrica, é paramagnético. Mostre os diagramas do desdobramento do campo cristalino para estes dois complexos.

**23.34** Os complexos dos metais de transição que contêm ligantes $CN^-$ são muitas vezes amarelos, enquanto os que contêm ligantes $H_2O$ são muitas vezes verdes ou azuis. Justifique.

**23.35** Preveja o número de elétrons desemparelhados nos seguintes íons complexos: (a) $[Cr(CN)_6]^{4-}$, (b) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

**23.36** O máximo de absorção para o íon complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ocorre em 470 nm. (a) Preveja a cor do complexo e (b) calcule o desdobramento do campo cristalino em kJ/mol.

**23.37** De cada um dos pares a seguir, escolha o complexo que absorve luz em um maior comprimento de onda: (a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; (b) $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (c) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$.

**23.38** Uma solução preparada pela dissolução de 0,875 g de $Co(NH_3)_4Cl_3$ em 25,0 g de água congela a −0,56°C. Calcule o número de mols de íons produzidos quando se dissolve um mol de $Co(NH_3)_4Cl_3$ em água e sugira uma estrutura para o íon complexo presente neste composto.

## Reações dos compostos de coordenação

### *Questões de revisão*

**23.39** Defina os termos (a) complexo lábil, (b) complexo inerte.

**23.40** Explique por que uma espécie termodinamicamente estável pode ser quimicamente reativa e uma espécie termodinamicamente instável pode ser não reativa.

### *Problemas*

**23.41** O ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, por vezes é usado para limpar manchas de ferrugem em tanques e banheiras. Explique sob o ponto de vista químico o princípio da ação de limpeza.

**23.42** O complexo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é mais lábil do que o complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Sugira uma experiência que prove que o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é um complexo lábil.

**23.43** Uma solução aquosa de sulfato de cobre(II) é azul. Quando se adiciona fluoreto de potássio, forma-se um precipitado verde. Quando se adiciona cloreto de potássio em vez do fluoreto, forma-se uma solução verde. Explique o que acontece nestes dois casos.

**23.44** Quando se adiciona cianeto de potássio a uma solução de sulfato de cobre(II), forma-se um precipitado branco, solúvel em excesso de cianeto de potássio. Se neste ponto borbulharmos sulfeto de hidrogênio na solução, não se forma nenhum precipitado. Explique.

**23.45** Uma solução concentrada de cloreto de cobre(II) é verde. Quando diluída com água, a solução fica azul-claro. Explique.

**23.46** Em uma solução diluída de ácido nítrico, o $Fe^{3+}$ reage com o íon tiocianato ($SCN^-$) para formar um complexo vermelho-escuro:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons H_2O + [FeNCS(H_2O)_5]^{2+}$$

A concentração de equilíbrio do $[FeNCS(H_2O)_5]^{2+}$ pode ser determinada pela intensidade da cor da solução (medida por um espectrômetro). Em uma dada experiência, misturou-se 1,0 mL de $Fe(NO_3)_3$ 0,20 *M* com 1,0 mL de KSCN $1,0 \times 10^{-3}$ *M* e 8,0 mL de ácido nítrico diluído. A cor da solução indicava quantitativamente que a concentração do $[FeNCS(H_2O)_5]^{2+}$ era $7,3 \times 10^{-5}$ *M*. Calcule a constante de formação do íon $[FeNCS(H_2O)_5]^{2+}$.

## Problemas adicionais

**23.47** Quando analisamos a primeira série dos metais de transição da esquerda para a direita, o estado de oxidação +2 torna-se mais estável em comparação com o estado +3. Por quê?

**23.48** Qual é o agente oxidante mais forte em solução aquosa, $Mn^{3+}$ ou $Cr^{3+}$? Justifique a sua escolha.

**23.49** O monóxido de carbono forma com o ferro da hemoglobina uma ligação que é cerca de 200 vezes mais forte do que a ligação do ferro com o oxigênio. Esta é a razão pela qual o monóxido de carbono é uma substância venenosa. A ligação sigma metal-ligante é formada pela doação de um par de elétrons não compartilhado do átomo doador para um orbital $sp^3d^2$ vazio no Fe. (a) Com base nas eletronegatividades, qual dos átomos, C ou O, você esperaria que formasse a ligação com o Fe? (b) Faça um esquema ilustrando a sobreposição dos orbitais envolvidos na ligação.

**23.50** Quais são os estados de oxidação do Fe e do Ti no minério ilmenite, $FeTiO_3$? (*Sugestão:* ver energias de ionização do Fe e do Ti na Tabela 23.1; a quarta energia de ionização do Ti é 4180 kJ/mol.)

**23.51** Um aluno preparou um complexo de cobalto que tem uma das três estruturas a seguir: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ ou $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$. Explique como o aluno poderá distinguir entre as três possibilidades ao realizar uma experiência de condutividade elétrica. O aluno tem à sua disposição os três eletrólitos fortes – NaCl, $MgCl_2$ e $FeCl_3$ – que podem ser usados para efeitos de comparação.

**23.52** A análise química mostra que a hemoglobina contém 0,34% em massa de Fe. Qual é a massa molar mínima possível da hemoglobina? A massa molar real da hemoglobina é cerca de 65 000 g. Como você explica a discrepância entre o seu valor mínimo e o valor real?

**23.53** Explique os fatos a seguir: (a) O cobre e o ferro têm vários estados de oxidação, enquanto o zinco tem apenas um. (b) O cobre e o ferro formam íons coloridos, mas o zinco não.

**23.54** Em 1895, um estudante preparou três compostos contendo crômio com as seguintes propriedades:

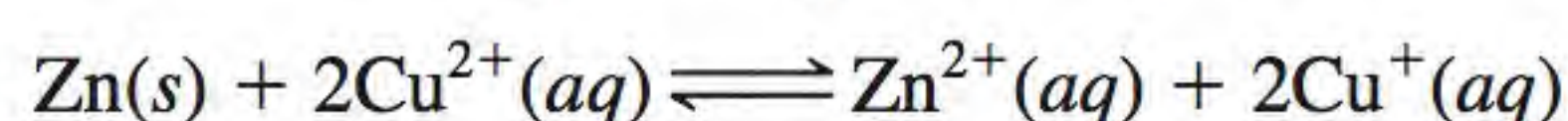
| **Fórmula** | **Cor** | **Íons $Cl^-$ em solução por fórmula unitária** |
|---|---|---|
| (a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ | Violeta | 3 |
| (b) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ | Verde-claro | 2 |
| (c) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ | Verde-escuro | 1 |

Escreva as fórmulas modernas para estes três compostos e para cada caso sugira um método para confirmar o número de íons $Cl^-$ presentes em solução. (*Sugestão:* alguns dos compostos podem existir na forma de hidratos e o Cr tem o número de coordenação 6 em todos os seus compostos.)

**23.55** A constante de formação para a reação $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ é $1,5 \times 10^7$ e para a reação $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ é $1,0 \times 10^{21}$ a 25°C (ver Tabela 16.3). Calcule a constante de equilíbrio e $\Delta G°$ a 25°C para a reação

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

**23.56** A partir dos potenciais padrão de redução da Tabela 18.1 para $Zn/Zn^{2+}$ e para $Cu/Cu^{2+}$, calcule $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio para a reação

$$Zn(s) + 2Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2Cu^+(aq)$$

**23.57** A partir dos potenciais padrão de redução da Tabela 18.1 e do *Handbook of Chemistry and Physics*, mostre que a reação seguinte é favorável em condições padrão:

$$2Ag(s) + Pt^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + Pt(s)$$

Qual é o valor da constante de equilíbrio para esta reação a 25°C?

**23.58** O complexo $Co^{2+}$-pofirina é mais estável do que o complexo $Fe^{2+}$-porfirina. Então, por que a hemoglobina contém o íon ferro (tal como outras proteínas que contêm o grupo heme)?

**23.59** Quais são as diferenças entre os isômeros geométricos e os isômeros ópticos?

**23.60** A oxihemoglobina é vermelho-vivo, enquanto a desoxihemoglobina é roxa. Mostre que a diferença de cor pode ser explicada qualitativamente com base em complexos de spin alto e de spin baixo. (*Sugestão:* o $O_2$ é um ligando de campo forte; ver texto *Química em Ação* na página 1018.)

**23.61** Os íons $M_n^{2+}$ hidratados são praticamente incolores (ver Figura 23.20), embora possuam cinco elétrons *3d*. Justifique. (*Sugestão:* as transições eletrônicas em que há alteração do número de elétrons desemparelhados não ocorrem facilmente.)

**23.62** Quais dos cátions a seguir são incolores: $Fe^{2+}$ (*aq*), $Zn^{2+}$ (*aq*), $Cu^+$ (*aq*), $Cu^{2+}$ (*aq*), $V^{5+}$ (*aq*), $Ca^{2+}$ (*aq*), $Co^{2+}$ (*aq*), $Sc^{3+}$ (*aq*), $Pb^{2+}$ (*aq*)? Justifique a sua escolha.

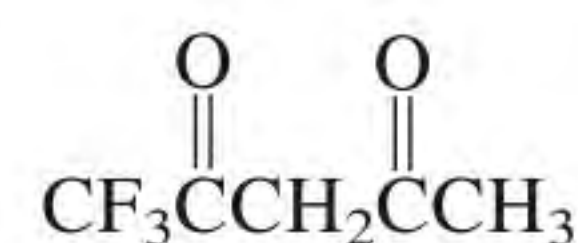
**23.63** As soluções aquosas do $CoCl_2$ são em geral cor-de-rosa ou azul-claro. Concentrações e temperaturas baixas favorecem a forma cor-de-rosa, enquanto concentrações e temperaturas altas favorecem a forma azul. A adição de ácido clorídrico a uma solução cor-de-rosa de $CoCl_2$ faz a solução mudar para azul; a cor rosa surge novamente por adição de $HgCl_2$. Explique estas observações.

**23.64** Sugira um método que lhe permita distinguir entre a *cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$ e a *trans*-$PtCl_2(NH_3)_2$.

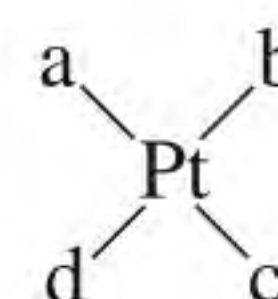
**23.65** São dadas duas soluções contendo $FeCl_2$ e $FeCl_3$ com a mesma concentração. Uma solução é amarelo-claro e a outra é castanha. Identifique estas soluções baseando-se apenas na cor.

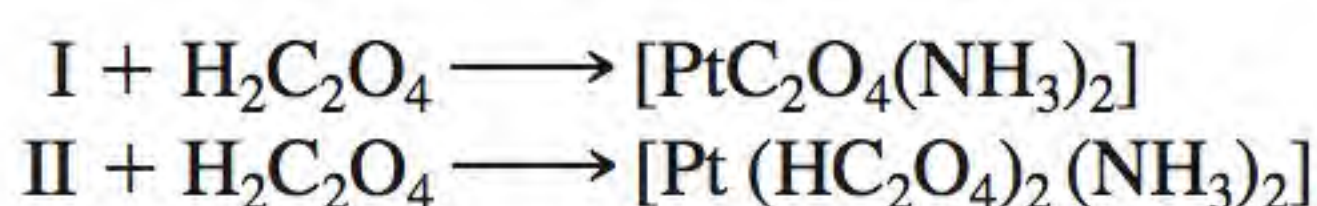
**23.66** O rótulo de uma determinada marca de maionese apresenta o EDTA como conservante. Como o EDTA previne a deterioração da maionese?

**23.67** O composto 1,1,1-trifluoroacetilacetona (tfa) é um ligando bidentado

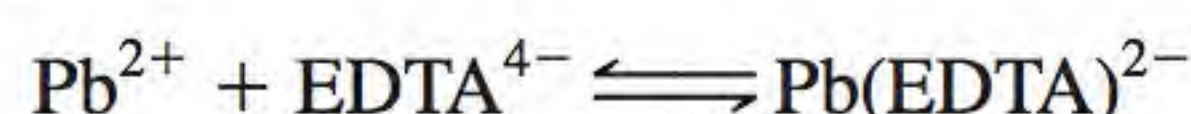
$$CF_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$

que forma um complexo tetraédrico com o $Be^{2+}$ e um complexo quadrado-planar com o $Cu^{2+}$. Desenhe as estruturas destes íons complexos e identifique o tipo de isomeria por eles apresentado.

**23.68** Quantos isômeros geométricos o seguinte complexo planar-quadrado pode ter?

a b
Pt
d c

**23.69** Verifica-se que o $[PtCl_2(NH_3)_2]$ existe como dois isômeros geométricos designados por I e II, que reagem com o ácido oxálico da seguinte maneira:

$$I + H_2C_2O_4 \longrightarrow [PtC_2O_4(NH_3)_2]$$
$$II + H_2C_2O_4 \longrightarrow [Pt(HC_2O_4)_2(NH_3)_2]$$

Comente as estruturas I e II.

**23.70** O $K_f$ para a formação de íons complexos entre $Pb^{2+}$ e $EDTA^{4-}$

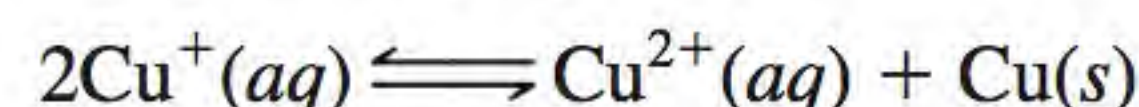
$$Pb^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Pb(EDTA)^{2-}$$

é $1,0 \times 10^{18}$ a 25°C. Calcule $[Pb^{2+}]$ no equilíbrio em uma solução que contém $1,0 \times 10^{-3}$ *M* de $Pb^{2+}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ *M* de $EDTA^{4-}$.

**23.71** O manganês forma três íons complexos de *spin* baixo com o íon cianeto com as fórmulas $[Mn(CN)_6]^{5-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$ e $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Determine, para cada íon complexo, o número de oxidação de Mn e o número presente de elétrons desemparelhados *d*.

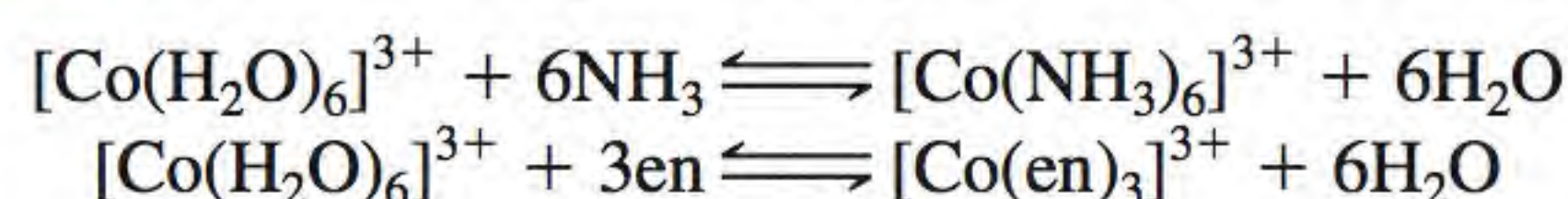
**23.72** As operações comerciais de prateamento usam frequentemente uma solução que contém o íon complexo $Ag(CN)_2^-$. Como a constante de formação ($K_f$) é muito elevada, este procedimento garante que a concentração livre de $Ag^+$ na solução seja reduzida para uma eletrodeposição uniforme. Em um processo, um químico adicionou 9,0 L de solução de NaCN 5,0 *M* a 90,0 L de uma solução de $AgNO_3$ 0,20 *M*. Calcule a concentração de íons livres de $Ag^+$ no equilíbrio. Ver Tabela 16.4 para o valor de $K_f$.

**23.73** Esboce diagramas qualitativos para o desdobramento do campo cristalino em (a) um íon linear complexo $ML_2$, (b) um íon complexo trigonal planar $ML_3$ e (c) um íon complexo bipiramide trigonal $ML_5$.

**23.74** (a) O íon livre Cu(I) é instável em solução porque tem tendência para desproporcionar:

$$2Cu^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Use a informação na Tabela 18.1 (p. 823) para calcular a constante de equilíbrio para a reação. (b) Baseando-se no seu resultado em (a), explique por que a maior parte dos compostos de Cu(I) são insolúveis.

**23.75** Considere as seguintes reações de troca de dois ligantes:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_2O$$
$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{3+} + 6H_2O$$

(a) Qual é a reação que tem $\Delta S°$ maior? (b) Dado que a força da ligação Co–N é aproximadamente a mesma em ambos os complexos, qual é a reação que tem maior constante de equilíbrio? Justifique as suas escolhas.

**23.76** Sabe-se que o cobre também existe no estado de oxidação +3, o qual deve estar envolvido em algumas reações biológicas de transferência de elétrons. (a) Você acha que este estado de oxidação do cobre é estável? Justifique. (b) Atribua um nome ao composto $K_3CuF_6$ e preveja a geometria do íon complexo e as suas propriedades magnéticas. (c) A maior parte dos compostos conhecidos de Cu(III) tem geometria quadrado-planar. Estes compostos são diamagnéticos ou paramagnéticos?

## Respostas dos exercícios

23.1 K: +1; Au: +3. 23.2 Cloreto de tetra-aquadiclorocrômio(III). 23.3 $[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$. 23.4 5.

# Química orgânica

# 24



Uma fábrica de produtos químicos. Muitos compostos orgânicos pequenos, como o ácido acético, o benzeno, o etileno, o formaldeído e o metanol, são a base das multibilionárias indústrias farmacêutica e de polímeros.

## Neste capítulo

- Começamos definindo o âmbito e a natureza da química orgânica. (**24.1**)
- A seguir vamos examinar os hidrocarbonetos alifáticos. Estudamos primeiro a nomenclatura e as reações dos alcanos. Examinamos a isomeria óptica dos alcanos substituídos e também as propriedades dos cicloalcanos. Em seguida, estudamos os hidrocarbonetos insaturados, moléculas que contêm ligações duplas e triplas de carbono-carbono. Focamos sua nomenclatura, suas propriedades e seus isômeros geométricos. (**24.2**)
- Os compostos aromáticos contêm um ou mais anéis de benzeno e são geralmente mais estáveis do que os hidrocarbonetos alifáticos. (**24.3**)
- Finalmente veremos que a reatividade dos compostos orgânicos pode ser em grande parte responsável pela presença de grupos funcionais. Classificamos os grupos funcionais que contêm oxigênio e nitrogênio como álcoois, éteres, aldeídos e cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e aminas. (**24.4**)

A química orgânica estuda os compostos de carbono. A palavra "orgânica" foi originalmente utilizada pelos químicos do século XVIII para descrever as substâncias produzidas pelos seres vivos – plantas e animais. Estes químicos acreditavam que a natureza possuía uma certa "força vital" e que apenas os organismos vivos podiam produzir compostos orgânicos. Esta visão romântica foi desfeita em 1828 pelo químico alemão Frederico Wohler, que produziu ureia (um composto orgânico) a partir da reação entre dois compostos inorgânicos, o cianato de chumbo e a amônia em solução aquosa:

$$Pb(OCN)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{ureia}}{2(NH_2)_2CO} + Pb(OH)_2$$

Atualmente, são conhecidos mais de 20 milhões de compostos orgânicos, naturais e sintéticos. Este número é significantemente maior do que o de compostos inorgânicos conhecidos (cerca de 100 000).

## 24.1 Classes de compostos orgânicos

**Lembre-se de que a ligação entre átomos idênticos é chamada de catenação. A capacidade do carbono para catenar foi discutida na Seção 22.3.**

1 H 2 13 14 15 16 17 18 B C N O F Si P S Cl Br I

*Elementos mais comuns em compostos orgânicos.*

O carbono consegue formar mais compostos do que qualquer outro elemento porque os átomos de carbono, além de ligarem-se a outros átomos de carbono por ligações simples, duplas ou triplas, também formam cadeias ou anéis por meio dessas ligações. A ***química orgânica*** *é o ramo da química que estuda os compostos de carbono.*

Agrupamos os compostos orgânicos em classes de acordo com o grupo funcional que eles contêm. Um ***grupo funcional*** *é um grupo de átomos responsável pelo comportamento químico da molécula em que está inserido*. Moléculas diferentes, que contêm o mesmo grupo ou grupos funcionais, têm reações semelhantes. Assim, ao conhecer as propriedades características de alguns grupos funcionais, é possível estudar e compreender as propriedades de muitos compostos orgânicos. Na segunda metade deste capítulo, discutiremos os grupos funcionais conhecidos como álcoois, éteres, aldeídos e cetonas, ácidos carboxílicos e aminas.

**Repare que a regra do octeto é respeitada em *todos* os hidrocarbonetos.**

A maioria dos compostos orgânicos deriva de um grupo de compostos conhecido como ***hidrocarbonetos***, que são *constituídos apenas por hidrogênio e carbono*. Estruturalmente, os hidrocarbonetos dividem-se em duas classes principais – alifáticos e aromáticos. Os ***hidrocarbonetos alifáticos*** *não contêm o grupo benzeno ou anel benzênico*, enquanto os ***hidrocarbonetos aromáticos*** *contêm um ou mais anéis benzênicos*.

## 24.2 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos dividem-se em alcanos, alcenos e alcinos, discutidos a seguir (Figura 24.1).

Hidrocarbonetos
Alifáticos
Aromáticos
Alcanos
Cicloalcanos
Alcenos
Alcinos

**Figura 24.1** Classificação dos hidrocarbonetos.

## Alcanos

Os ***alcanos*** *têm a fórmula geral* $C_nH_{2n+2}$, *onde* $n = 1, 2, \ldots$. A característica essencial das moléculas dos alcanos é que elas *possuem apenas ligações simples*. Os alcanos são conhecidos como ***hidrocarbonetos saturados*** porque *contêm o número máximo de átomos de hidrogênio que podem se ligar com o número de átomos de carbono presentes na molécula*.

O alcano mais simples (isto é, com $n = 1$) é o metano, $CH_4$, um produto natural resultante da decomposição bacteriana anaeróbica da matéria vegetal em água. Como foi recolhido pela primeira vez em pântanos, o metano tornou-se conhecido como "gás dos pântanos". Outra fonte de metano, improvável mas comprovada, são os cupins. Quando estes insetos vorazes comem madeira, os microrganismos que habitam o seu sistema digestivo decompõem a celulose (o principal componente da *madeira*) em metano, dióxido de carbono e outros compostos. Estima-se que os cupins produzam anualmente 170 milhões de toneladas de metano! O metano também é produzido em alguns processos de tratamento de esgotos. Comercialmente, o metano é obtido do gás natural. O texto *Química em Ação* na página 1040 descreve um composto interessante que se forma da reação entre as moléculas de metano e de água.

Os cupins são uma fonte natural de metano.

A Figura 24.2 mostra as estruturas dos primeiros quatro alcanos (de $n = 1$ a $n = 4$). O gás natural é uma mistura de metano, etano e uma pequena quantidade de propano. No Capítulo 10 discutimos o esquema de ligação no metano. Na verdade, podemos supor que, em todos os alcanos, o átomo de carbono tem hibridização $sp^3$. As estruturas do etano e do propano são muito fáceis de compreender, pois só há uma forma de ligar os átomos de carbono nestas moléculas. O butano, contudo, tem dois modos diferentes de ligar os átomos de carbono, o que origina dois ***isômeros estruturais***, designados por *n*-butano (*n* significa normal) e isobutano, isto é, *moléculas que têm a mesma fórmula molecular, mas estruturas diferentes*. Os alcanos, como os isômeros estruturais do butano, em geral apresentam cadeia normal (ou linear) ou cadeia ramificada. O *n*-butano é um alcano de cadeia normal porque os átomos de carbono estão dispostos ao longo de uma linha. Em um alcano de cadeia ramificada, como o isobutano, um ou mais átomos de carbono estão ligados a, pelo menos, três outros átomos de carbono.

Na série dos alcanos, à medida que o número de átomos de carbono aumenta, o número de isômeros estruturais aumenta rapidamente. Por exemplo, o butano $C_4H_{10}$, tem dois isômeros; o decano, $C_{10}H_{22}$, tem 75 isômeros e o alcano, $C_{30}H_{62}$, tem cerca de 400 milhões ou $4 \times 10^8$ isômeros possíveis! Obviamente, a maior parte destes isômeros não existe na natureza nem foram sintetizados. Todavia, os números ajudam a explicar por que o carbono se encontra em muito mais compostos do que qualquer outro elemento.

O Exemplo 24.1 trata do número de isômeros estruturais de um alcano.

Metano

Etano

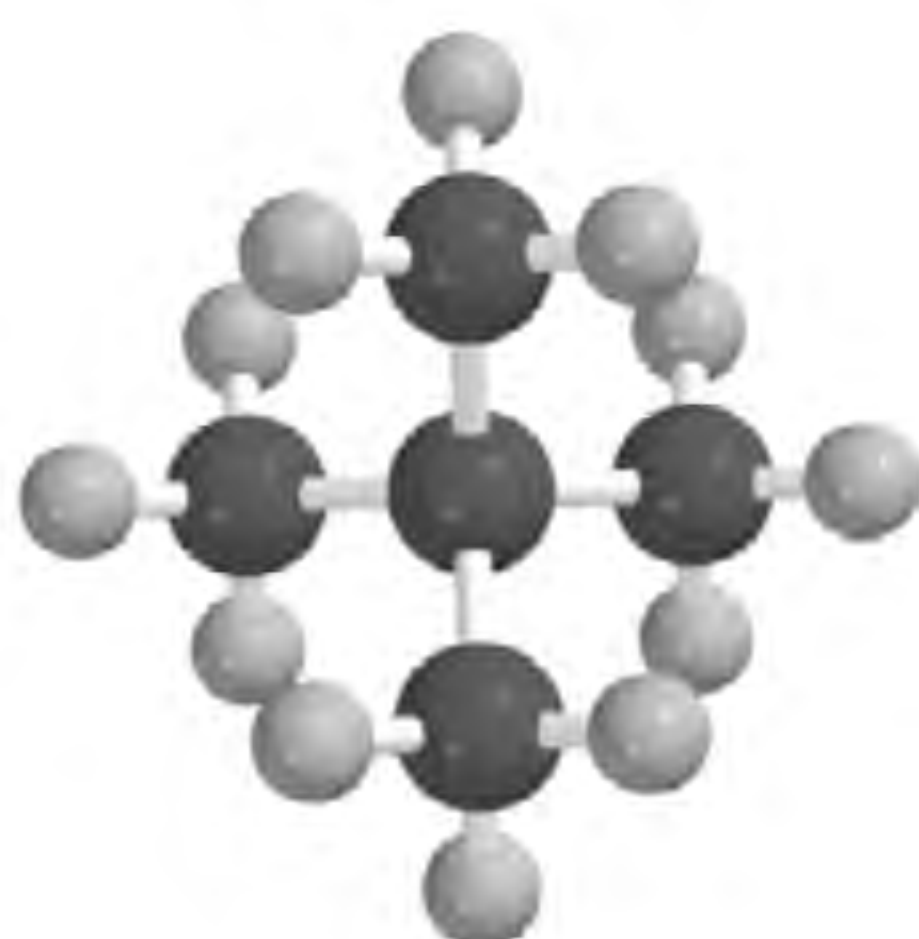
Propano

*n*-Butano

Isobutano

**Figura 24.2** Estruturas dos primeiros quatro alcanos. Repare que o butano pode existir em duas formas estruturalmente diferentes, chamadas de isômeros estruturais.

*n*-pentano

2-metilbutano

2,2-dimetilpropano

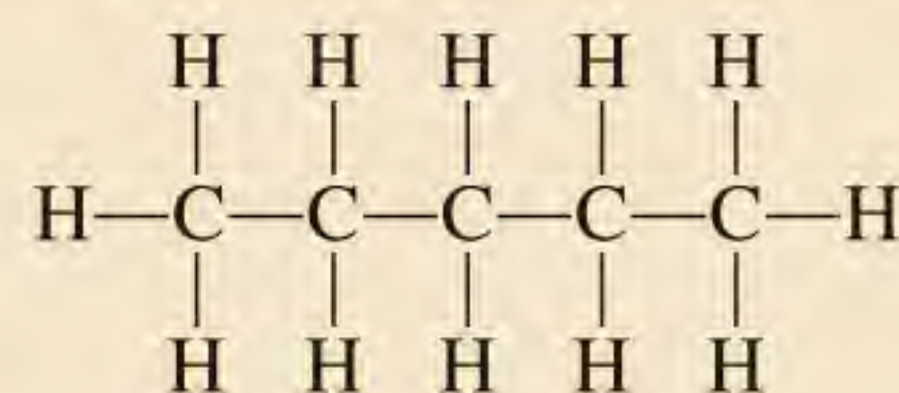
Problema semelhante: 24.11.

## Exemplo 24.1

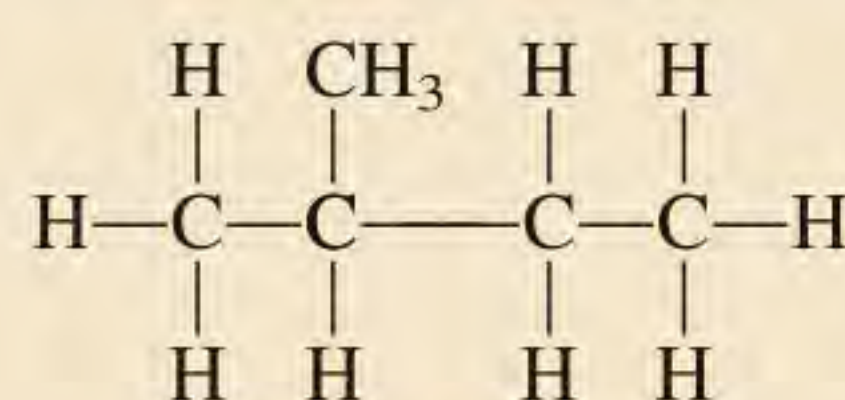
Quantos isômeros estruturais podem ser identificados no pentano, $C_5H_{12}$?

***Estratégia*** Para pequenas moléculas de hidrocarbonetos (com oito ou menos átomos de carbono), é relativamente fácil determinar por tentativas o número de isômeros estruturais.

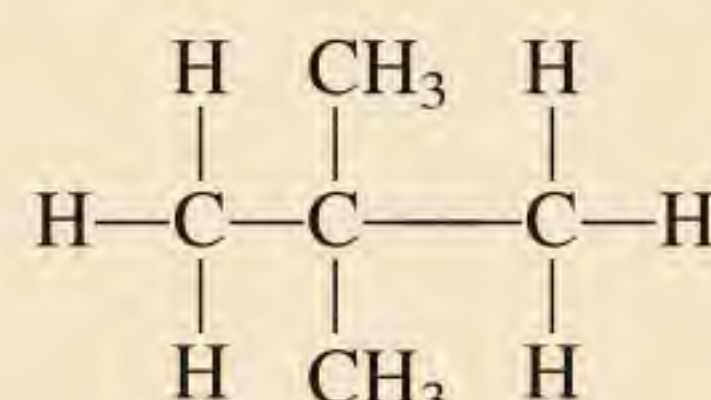
***Resolução*** O primeiro passo é escrever a estrutura em cadeia linear:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

*n*-pentano
(p.e. 36,1°C)

A segunda estrutura tem de ser necessariamente uma cadeia ramificada:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & CH_3 & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & — & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

2-metilbutano
(p.e. 27,9°C)

É possível ainda outra estrutura com cadeia ramificada:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & CH_3 & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & — & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & CH_3 & & H & & \end{array}$$

2,2-dimetilpropano
(p.e. 9,5°C)

Não é possível desenhar mais estruturas para um alcano com a fórmula molecular $C_5H_{12}$. Portanto, o pentano tem três isômeros estruturais, nos quais o número de átomos de carbono e de hidrogênio é o mesmo, apesar das diferenças nas estruturas.

***Exercício*** Quantos isômeros estruturais há no alcano $C_6H_{14}$?

A Tabela 24.1 mostra os pontos de fusão e de ebulição dos isômeros lineares (ou normais) dos 10 primeiros alcanos. Os primeiros quatro são gases à temperatura ambiente; os demais, do pentano ao decano, são líquidos. À medida que aumenta o tamanho da molécula, aumenta o ponto de ebulição, porque aumentam também as forças de dispersão (ver Seção 11.2).

### Nomenclatura dos alcanos

A nomenclatura dos alcanos, bem como a de todos os compostos orgânicos, baseia-se nas recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Os primeiros quatro alcanos (metano, etano, propano e butano) têm nomes não sistemáticos. Conforme a Tabela 24.1 mostra, para os alcanos que contêm de 5 a 10 átomos de carbono, o número de átomos de carbono determina o prefixo grego utilizado. Vejamos alguns exemplos de aplicação das regras da IUPAC:

1. O nome do hidrocarboneto é o da cadeia contínua de átomos de carbono mais longa da molécula. Assim, o nome do composto seguinte é heptano porque há sete átomos de carbono na cadeia mais longa.

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & & & & & CH_3 & & & & & & \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4\,| & & 5 & & 6 & & 7 \\ CH_3 & — & CH_2 & — & CH_2 & — & CH & — & CH_2 & — & CH_2 & — & CH_3 \end{array}$$

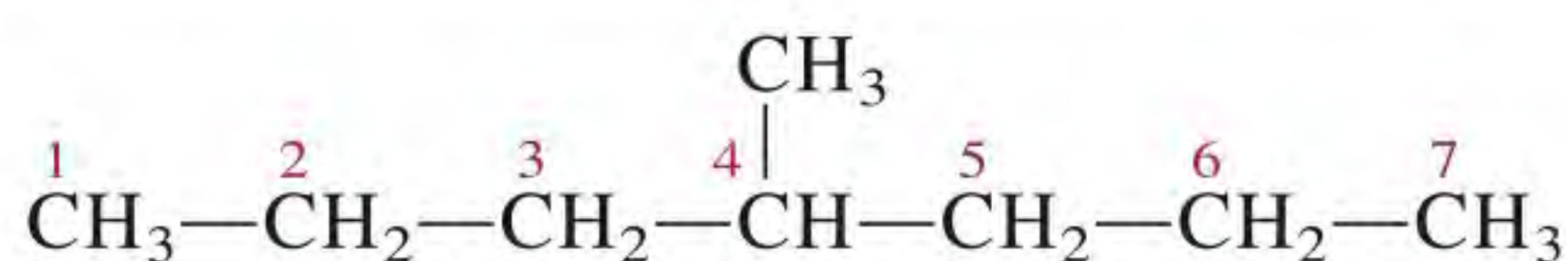



**Tabela 24.1** Os 10 primeiros alcanos de cadeia linear

| Nome do hidrocarboneto | Fórmula molecular | Número de átomos de carbono | Ponto de fusão (°C) | Ponto de ebulição (°C) |
|---|---|---|---|---|
| Metano | $CH_4$ | 1 | −182,5 | −161,6 |
| Etano | $CH_3—CH_3$ | 2 | −183,3 | −88,6 |
| Propano | $CH_3—CH_2—CH_3$ | 3 | −189,7 | −42,1 |
| Butano | $CH_3—(CH_2)_2—CH_3$ | 4 | −138,3 | −0,5 |
| Pentano | $CH_3—(CH_2)_3—CH_3$ | 5 | −129,8 | 36,1 |
| Hexano | $CH_3—(CH_2)_4—CH_3$ | 6 | −95,3 | 68,7 |
| Heptano | $CH_3—(CH_2)_5—CH_3$ | 7 | −90,6 | 98,4 |
| Octano | $CH_3—(CH_2)_6—CH_3$ | 8 | −56,8 | 125,7 |
| Nonano | $CH_3—(CH_2)_7—CH_3$ | 9 | −53,5 | 150,8 |
| Decano | $CH_3—(CH_2)_8—CH_3$ | 10 | −29,7 | 174,0 |

2. Removendo um átomo de hidrogênio de um alcano, obtém-se um grupo *alquila*. Por exemplo, removendo um átomo de hidrogênio do metano, ficamos com o fragmento $CH_3$, que é chamado de grupo *metila*. De modo semelhante, a remoção de um átomo de hidrogênio da molécula de etano gera um grupo *etila* ou $C_2H_5$. A Tabela 24.2 registra os nomes de diversos grupos alquila comuns. Qualquer cadeia que seja uma ramificação da cadeia principal é designada como um grupo alquila.
3. Quando um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por outros grupos, o nome do composto deve indicar as localizações dos átomos de carbono onde ocorreram as substituições. O procedimento é numerar cada átomo de carbono da cadeia mais longa na direção que atribui os menores números às localizações de todas as ramificações. Considere os dois diferentes sistemas de numeração aplicados ao *mesmo* composto:

$$\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\overset{2}{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{CH}_3} \qquad \overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\overset{4}{\text{CH}}}-\overset{5}{\text{CH}_3}$$

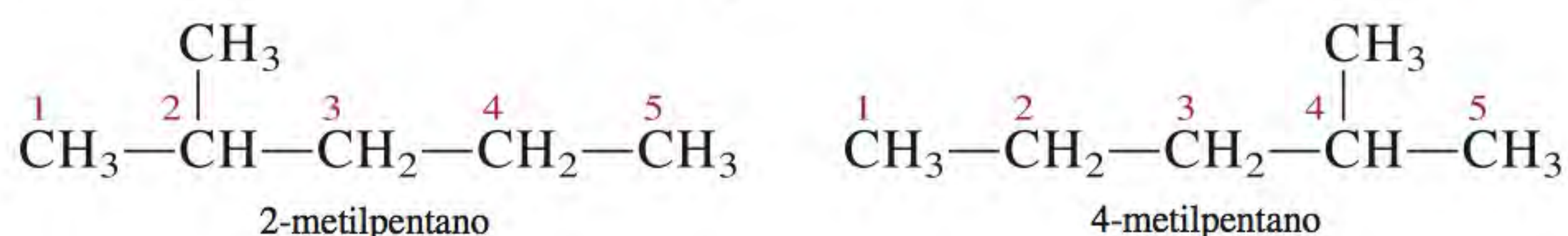
2-metilpentano — 4-metilpentano

O composto da esquerda está corretamente numerado porque o grupo metila está localizado no carbono 2 da cadeia de pentano; no composto da direita,

**Tabela 24.2** Grupos alquila comuns

| Nome | Fórmula |
|---|---|
| Metila | $—CH_3$ |
| Etila | $—CH_2—CH_3$ |
| *n*-Propila | $—CH_2—CH_2—CH_3$ |
| *n*-Butila | $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ |
| Isopropila | $CH_3$<br>$—C—H$<br>$CH_3$ |
| *t*-Butila* | $CH_3$<br>$—C—CH_3$<br>$CH_3$ |

* A letra *t* significa terciário.

**Tabela 24.3** Nomes de grupos substituintes comuns

| Grupo funcional | Nome |
|---|---|
| $—NH_2$ | Amino |
| —F | Fluoro |
| —Cl | Cloro |
| —Br | Bromo |
| —I | Iodo |
| $—NO_2$ | Nitro |
| $—CH{=}CH_2$ | Vinila |

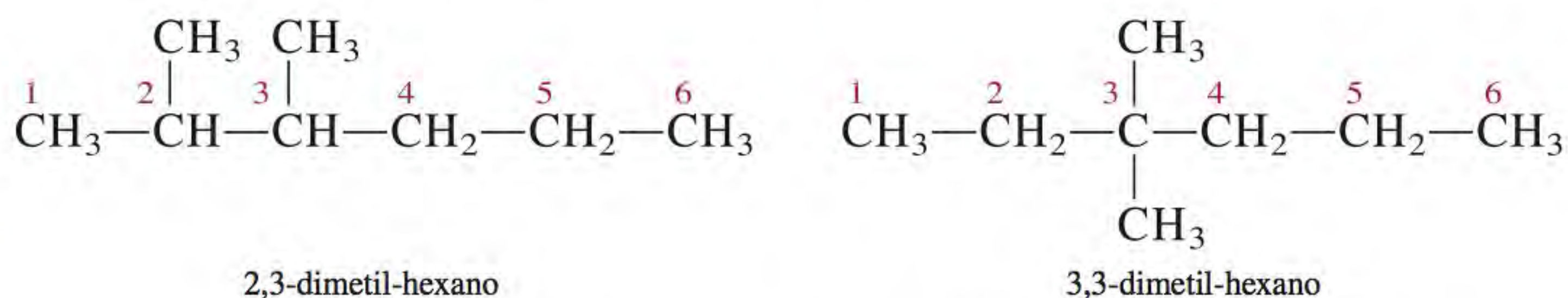
o grupo metila está localizado no carbono 4. Assim, o nome do composto é 2-metilpentano e não 4-metilpentano. Repare que o nome da ramificação e o do hidrocarboneto são escritos como uma palavra simples; um hífen separa esta palavra do algarismo que indica a localização da ramificação.

4. Quando as ramificações são grupos alquila idênticos, utilizamos prefixos como *di-*, *tri-* ou *tetra-* com o nome do grupo alquila. Considere os seguintes exemplos:

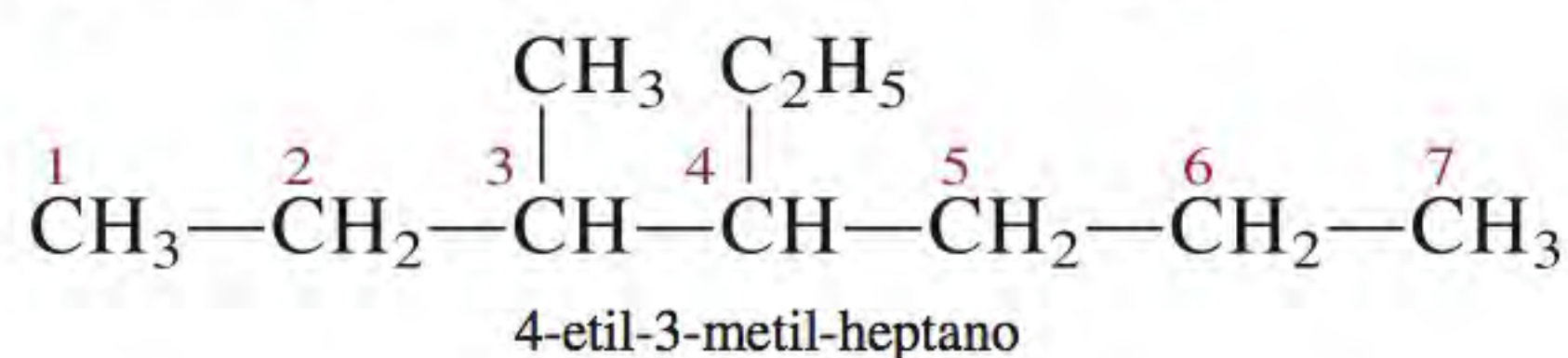
$$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH}(CH_3)—\overset{3}{CH}(CH_3)—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_3}$$

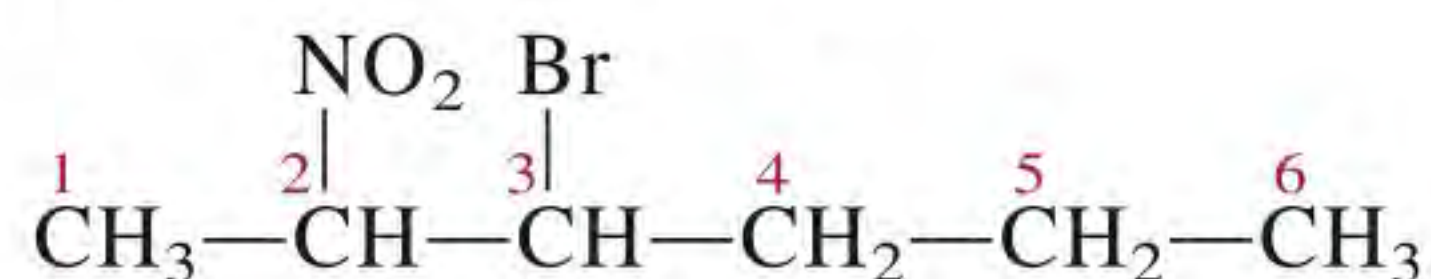
2,3-dimetil-hexano

$$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{C}(CH_3)_2—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_3}$$

3,3-dimetil-hexano

Quando há dois ou mais grupos alquila diferentes, os nomes dos grupos são escritos por ordem alfabética. Por exemplo,

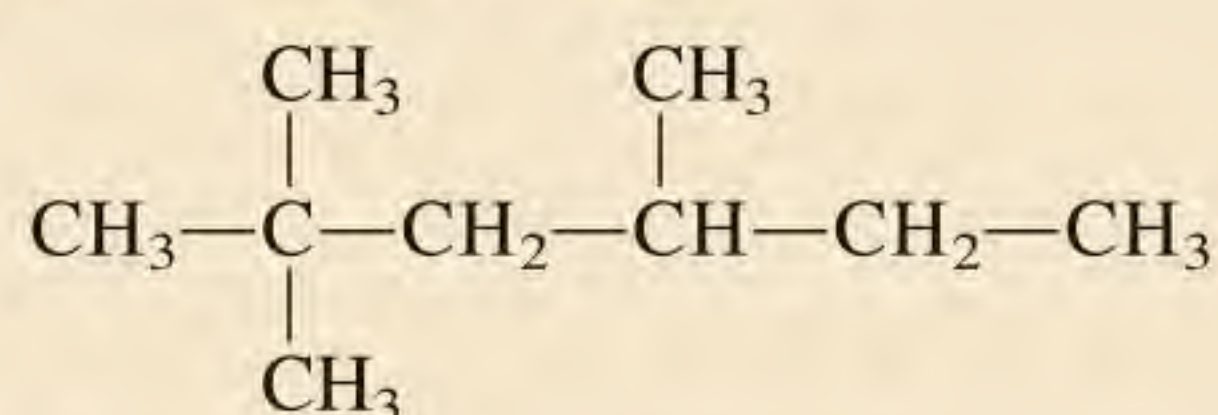
$$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CH}(CH_3)—\overset{4}{CH}(C_2H_5)—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_2}—\overset{7}{CH_3}$$

4-etil-3-metil-heptano

5. Certamente podemos ter muitos tipos diferentes de substituintes nos alcanos. A Tabela 24.3 indica os nomes de alguns substituintes, entre eles os grupos nitro e bromo. Assim, o composto

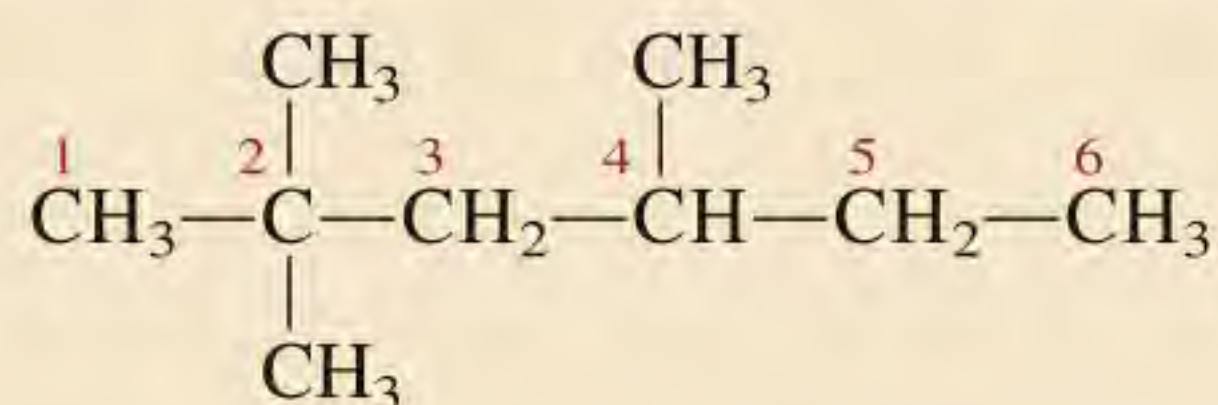
$$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH}(NO_2)—\overset{3}{CH}(Br)—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_3}$$

é designado 3-bromo-2-nitro-hexano. Repare que os grupos substituintes estão listados alfabeticamente pelo nome e que a cadeia é numerada na direção que atribui o número menor ao primeiro átomo de carbono substituído.

## Exemplo 24.2

Dê o nome IUPAC ao seguinte composto:

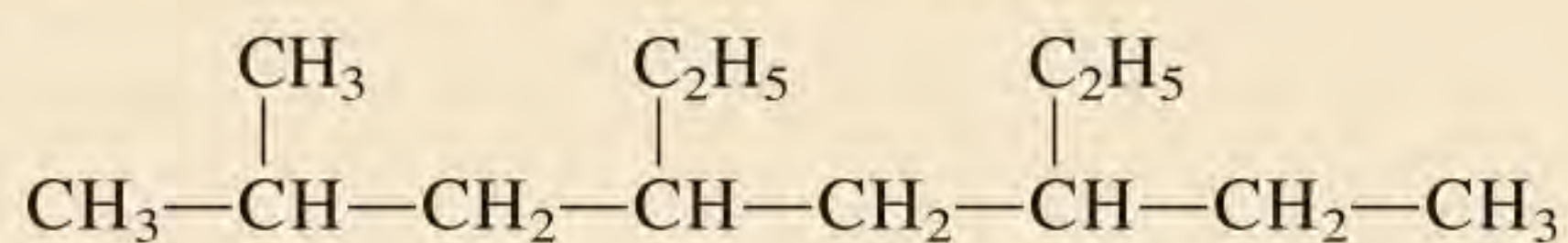
$$CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$$

***Estratégia*** Seguimos as regras da IUPAC e recorremos à Tabela 24.2 para dar nome ao composto. Quantos átomos de carbono há na cadeia mais longa?

***Resolução*** Como a cadeia mais longa tem seis átomos de carbono, o composto é designado por hexano. Repare que há dois grupos metila ligados ao átomo de carbono número 2 e um grupo metila ligado ao átomo de carbono número 4.

$$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{C}(CH_3)_2—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH}(CH_3)—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_3}$$

Portanto, o composto é chamado 2,2,4-trimetil-hexano.

Problema semelhante 24.26.

***Exercício*** Dê o nome IUPAC do seguinte composto:

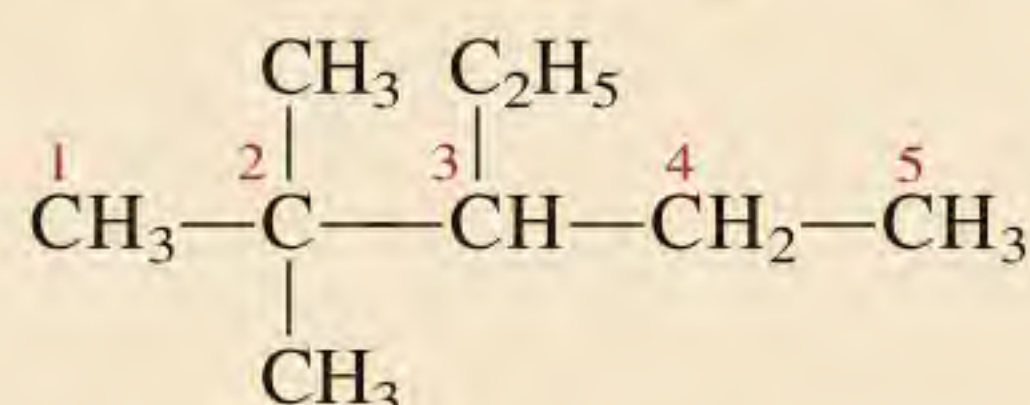
$$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(C_2H_5)—CH_2—CH(C_2H_5)—CH_2—CH_3$$

O Exemplo 24.3 mostra que prefixos como *di-*, *tri-* ou *tetra-* são utilizados quando necessários, mas ignorados ao ordenar alfabeticamente.

## Exemplo 24.3

Escreva a fórmula estrutural do 3-etil-2,2-dimetilpentano.

***Estratégia*** Seguimos o procedimento anterior e as informações da Tabela 24.2 para escrever a fórmula estrutural do composto. Quantos átomos de carbono há na cadeia mais longa do composto?

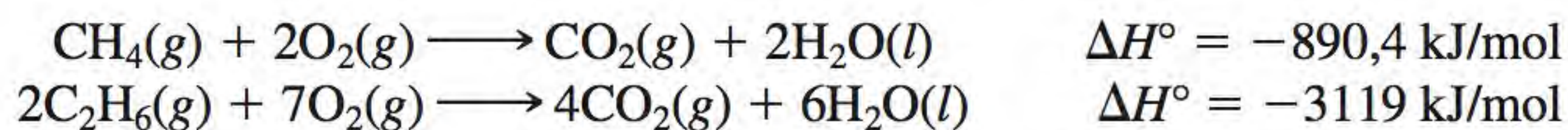
***Resolução*** O nome pentano indica que a cadeia mais longa tem cinco átomos de carbono. Há dois grupos metila ligados ao carbono número 2 e um grupo etila ligado ao carbono número 3. Assim, a estrutura do composto é

```
           CH3  C2H5
 1        2|   3|      4       5
CH3 — C —— CH — CH2 — CH3
           |
           CH3
```

***Exercício*** Escreva a fórmula estrutural do 5-etil-2,4,6-trimetiloctano.

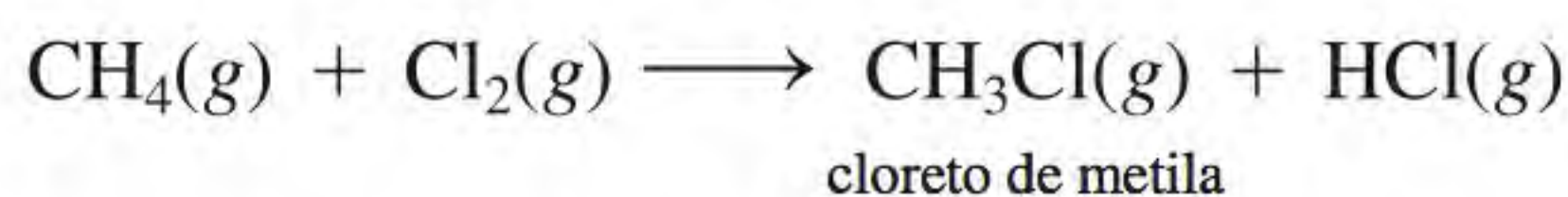
Problema semelhante 24.27.

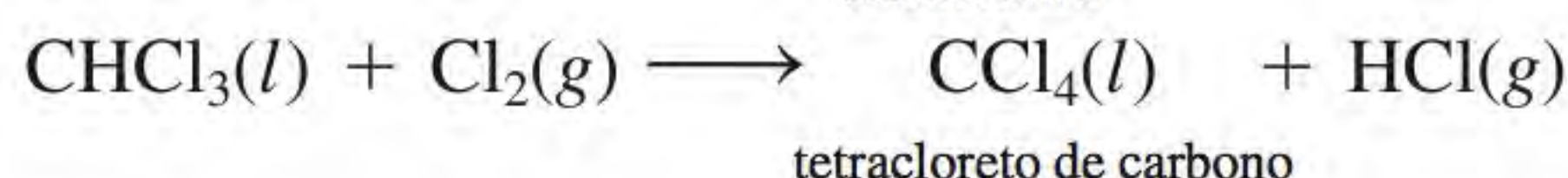
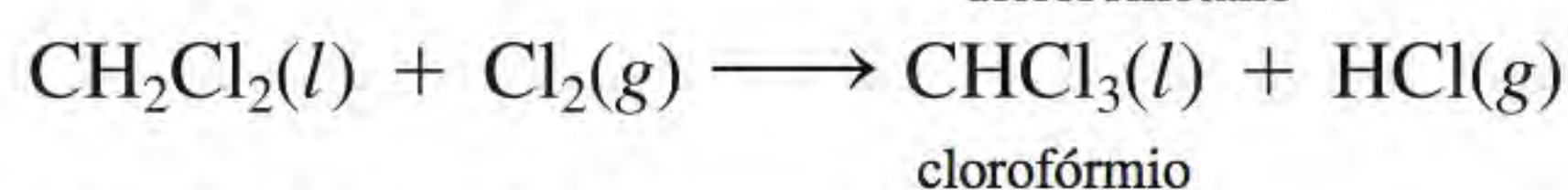
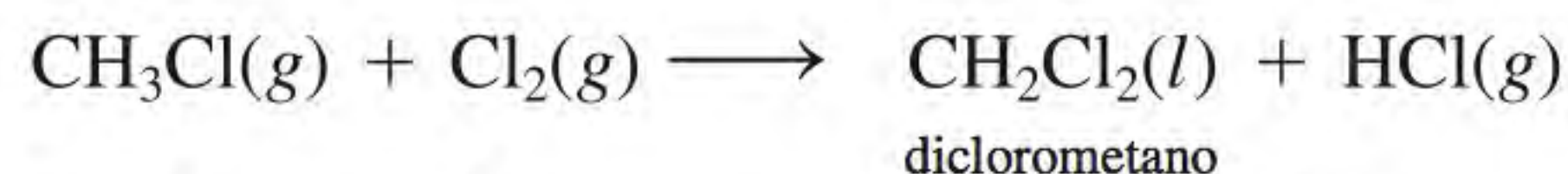
## Reações dos alcanos

Em geral, os alcanos são considerados substâncias pouco reativas. Contudo, em condições adequadas, eles reagem. Por exemplo, o gás natural, a gasolina e o óleo combustível são alcanos que sofrem reações de combustão altamente exotérmicas:

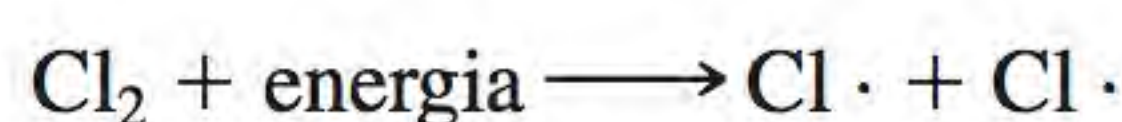
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H° = -3119 \text{ kJ/mol}$$

Essas e outras reações de combustão semelhantes são utilizadas há muito tempo em processos industriais, no aquecimento doméstico e nos fogões de cozinha.

A *halogenação* de alcanos – isto é, a substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por átomos de halogênio – é outro tipo de reação de que os alcanos podem participar. Quando uma mistura de metano e cloro é aquecida acima de 100°C ou irradiada com uma luz de um comprimento de onda adequado, verifica-se a formação de cloreto de metila:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloreto de metila}}{CH_3Cl(g)} + HCl(g)$$

Se o gás cloro estiver presente em excesso, a reação pode ir mais longe:

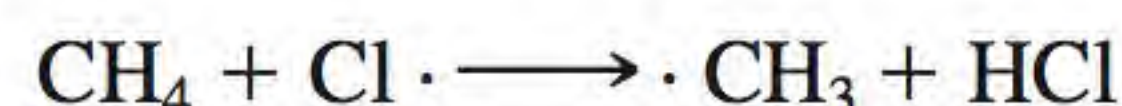
$$CH_3Cl(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{diclorometano}}{CH_2Cl_2(l)} + HCl(g)$$
$$CH_2Cl_2(l) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{clorofórmio}}{CHCl_3(l)} + HCl(g)$$
$$CHCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{tetracloreto de carbono}}{CCl_4(l)} + HCl(g)$$

Os nomes sistemáticos de cloreto de metila, cloreto de metileno e clorofórmio são monoclorometano, diclorometano e triclorometano, respectivamente.

Evidências experimentais sugerem que o passo inicial da primeira reação de halogenação ocorre da seguinte forma:

$$Cl_2 + \text{energia} \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

Portanto, a ligação covalente em $Cl_2$ quebra-se e formam-se dois átomos de cloro. Sabemos que é a ligação Cl—Cl que quebra quando a mistura é aqueci-

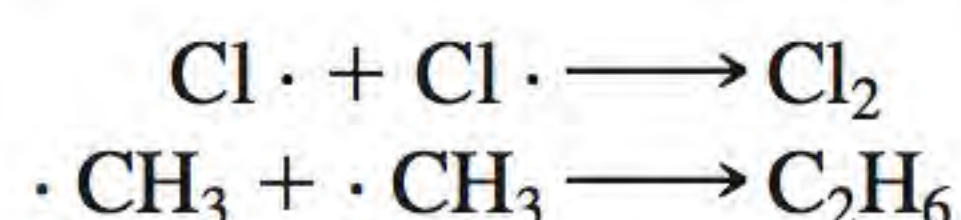
da ou irradiada porque a entalpia de ligação de $Cl_2$ é de 242,7 kJ/mol, enquanto são necessários 414 kJ/mol para quebrar as ligações C—H no metano ($CH_4$).

Um átomo de cloro é um *radical*, pois contém um elétron desemparelhado (indicado pelo ponto). Os átomos de cloro são altamente reativos e atacam as moléculas de metano de acordo com a seguinte equação

$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

Esta reação produz cloreto de hidrogênio e o radical metila $\cdot CH_3$. O radical metila é outra espécie reativa, que combina-se com o cloro molecular para produzir cloreto de metila e um átomo de cloro:

$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

A produção de cloreto de metileno a partir do cloreto de metila e as reações posteriores podem ser explicadas da mesma forma. O mecanismo real é mais complexo do que a sequência de reações que mostramos, porque ocorrem "reações secundárias" que impedem a formação do produto desejado, como

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$
$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Os alcanos em que um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos por um halogênio são chamados de *haletos de alquila.* Entre os inúmeros haletos de alquila, os mais conhecidos são o clorofórmio ($CHCl_3$), o tetracloreto de carbono ($CCl_4$), o cloreto de metileno ($CH_2Cl_2$) e os clorofluoroidrocarbonetos.

O clorofórmio é um líquido volátil e de sabor adocicado que foi utilizado durante muitos anos como anestésico. Contudo, devido à sua toxicidade (pode causar severos danos ao fígado, aos rins e ao coração) foi substituído por outros compostos. O tetracloreto de carbono, também uma substância tóxica, é utilizado como líquido de limpeza, pois remove as manchas de gordura dos tecidos. O cloreto de metileno era usado como solvente para descafeinar o café e para remover tintas.

A preparação de clorofluorocarbonetos e o efeito destes compostos no ozônio da estratosfera foram discutidos no Capítulo 20.

## Isomerismo óptico dos alcanos substituídos

O isomerismo óptico foi inicialmente discutido na Seção 23.4.

Animação Quiralidade

Isômeros ópticos são compostos cujas moléculas são imagens no espelho (ou especular) uma da outra, mas que não são sobreponíveis. A Figura 24.3 mostra perspectivas das moléculas dos metanos substituídos $CH_2ClBr$ e $CHFClBr$ e das suas imagens. A imagem no espelho de um modelo de $CH_2ClBr$ é sobreponível ao objeto, mas a imagem no espelho de um modelo de $CHFClBr$ não é sobreponível ao objeto. Portanto, a molécula $CHFClBr$ é quiral. As moléculas quirais mais simples contêm pelo menos um átomo de carbono *assimétrico* – isto é, um átomo de carbono com quatro substituintes diferentes.

## Exemplo 24.4

Diga se a molécula a seguir é quiral.

```
        Cl
        |
    H—C—CH2—CH3
        |
        CH3
```

Espelho Br H Cl H Br H Cl H Br H Cl H Br H Cl H (a)

Espelho Br F Cl H Br H Cl F Br F Cl H Br H Cl F (b)

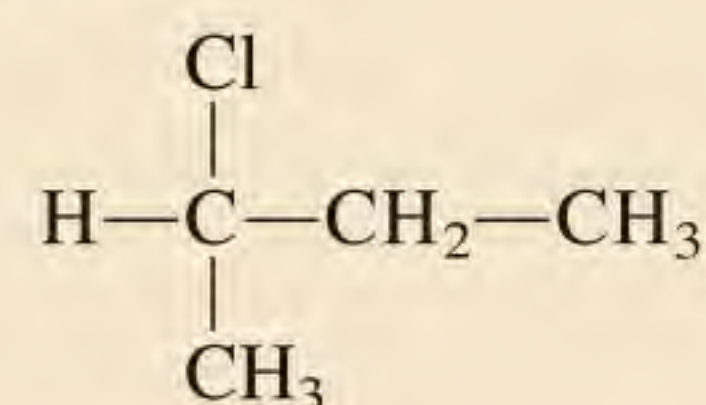
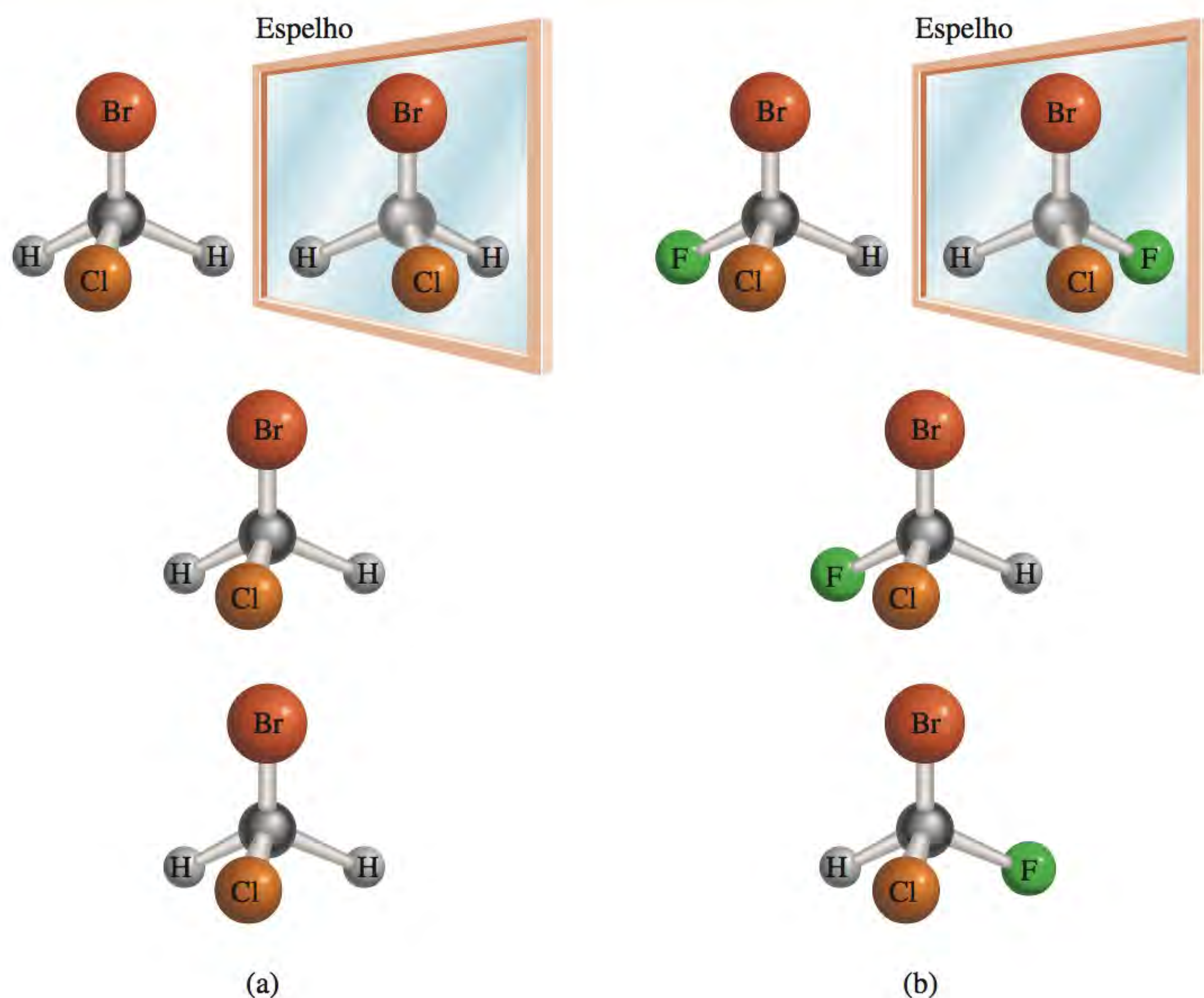
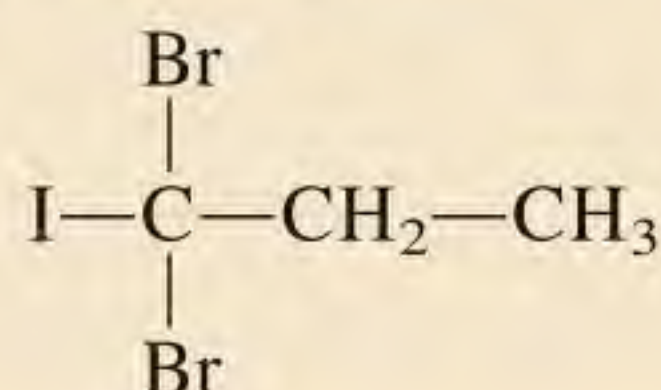



**Figura 24.3** (a) A molécula de $CH_2ClBr$ e a sua imagem no espelho. Como é sobreponível à sua imagem refletida no espelho, diz-se que a molécula é aquiral. (b) A molécula de CHFClBr e a sua imagem refletida no espelho. Como não é sobreponível à sua imagem, independentemente do modo como rodarmos uma em relação à outra, diz-se que a molécula é quiral.

***Estratégia*** Recorde as condições para haver quiralidade. O átomo central de C é assimétrico, isto é, tem quatro substituintes diferentes?

***Reolução*** Verificamos que o átomo central de carbono está ligado a um átomo de hidrogênio, a um átomo de cloro, a um grupo $—CH_3$ e a um grupo $—CH_2—CH_3$. Portanto, o átomo central de carbono é assimétrico e a molécula é quiral.

***Exercício*** Diga se a molécula a seguir é quiral.

$$I—\overset{\displaystyle Br}{\underset{\displaystyle Br}{C}}—CH_2—CH_3$$

Problema semelhante: 24.25.

## Cicloalcanos

*Os alcanos cujos átomos de carbono formam anéis* são chamados de ***cicloalcanos*** e têm a fórmula geral $C_nH_{2n}$, onde $n = 3, 4,\ldots$ O cicloalcano mais simples é o ciclopropano, $C_3H_6$ (Figura 24.4). Muitas substâncias biologicamente ativas, como o colesterol, a testosterona e a progesterona, contêm um ou mais destes anéis. O estudo teórico mostra que o ciclo-hexano pode assumir duas geometrias diferentes, ambas relativamente livres de tensão angular (Figura 24.5). Por "tensão" queremos dizer que os ângulos das ligações desviam-se do valor previsto pela hidridização $sp^3$. A geometria mais estável é a *forma em cadeira*.

## Alcenos

Os ***alcenos*** (também chamados *olefinas*) *contêm, pelo menos, uma ligação dupla carbono-carbono. Os alcenos têm a fórmula geral $C_nH_{2n}$, onde $n = 2, 3, \ldots$.* O alceno mais simples é o etileno, $C_2H_4$, cujos átomos de carbono têm ambos

**Figura 24.4** Estruturas e formas simplificadas dos quatro primeiros cicloalcanos.

Ciclopropano Ciclobutano Ciclopentano Ciclo-hexano

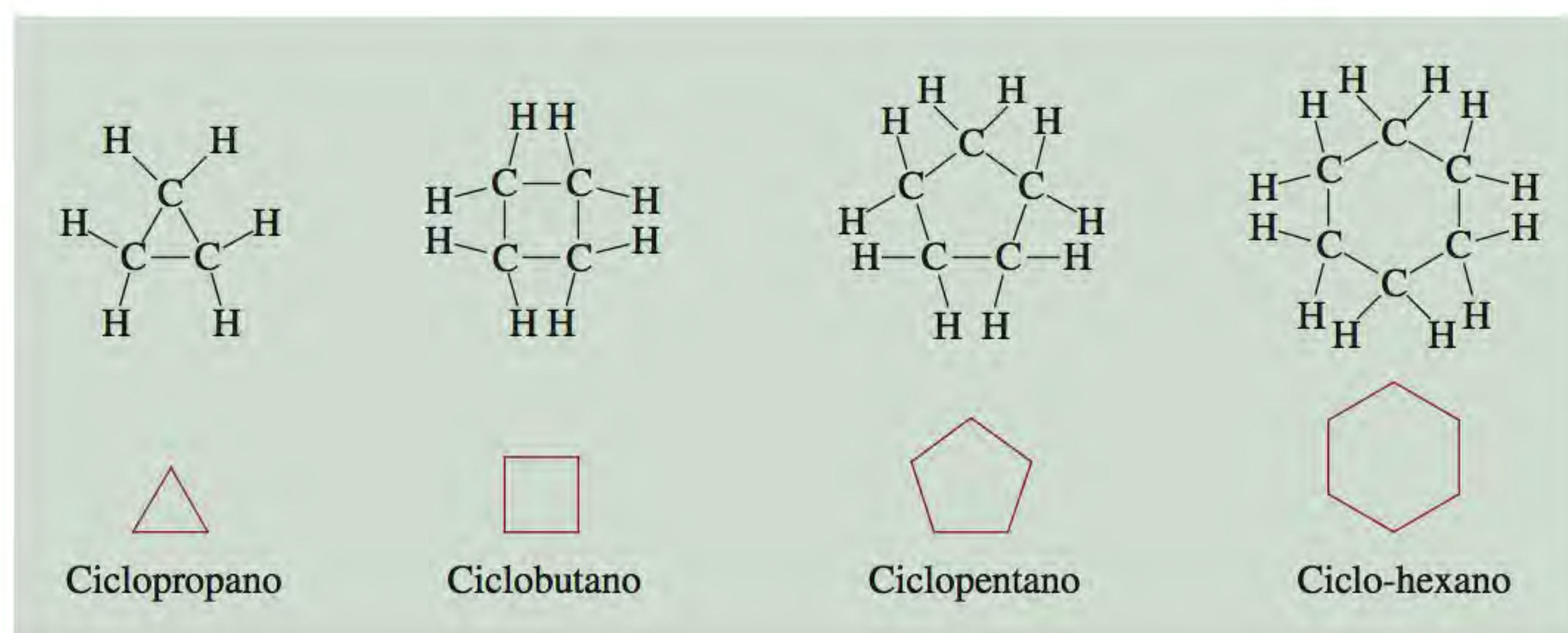
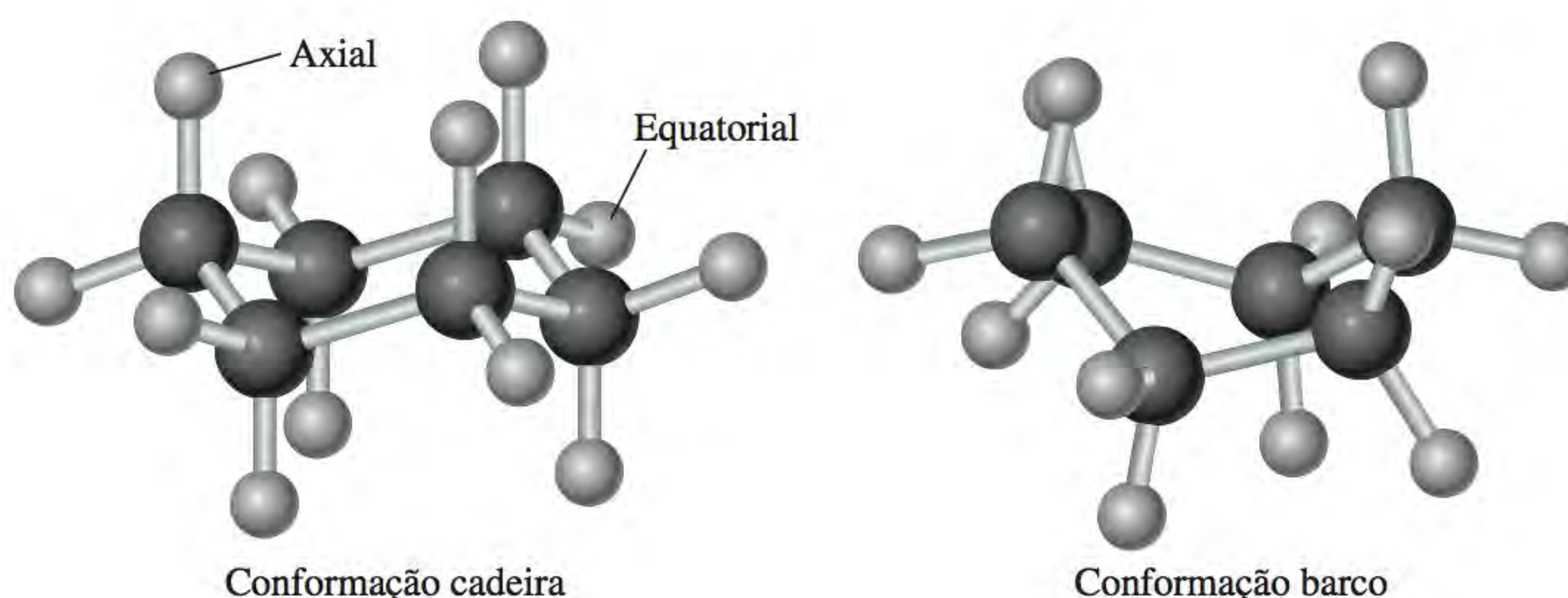



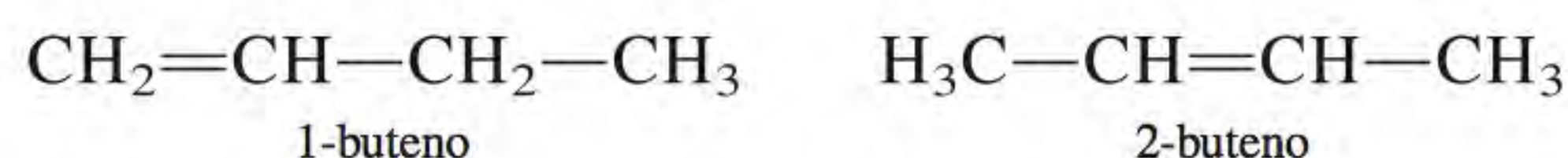
**Figura 24.5** O ciclo-hexano pode existir em várias formas. A mais estável é a forma em cadeira, e a menos estável, a forma em barco. Dois tipos de átomos de hidrogênio são designados por axial e equatorial.

Axial Equatorial

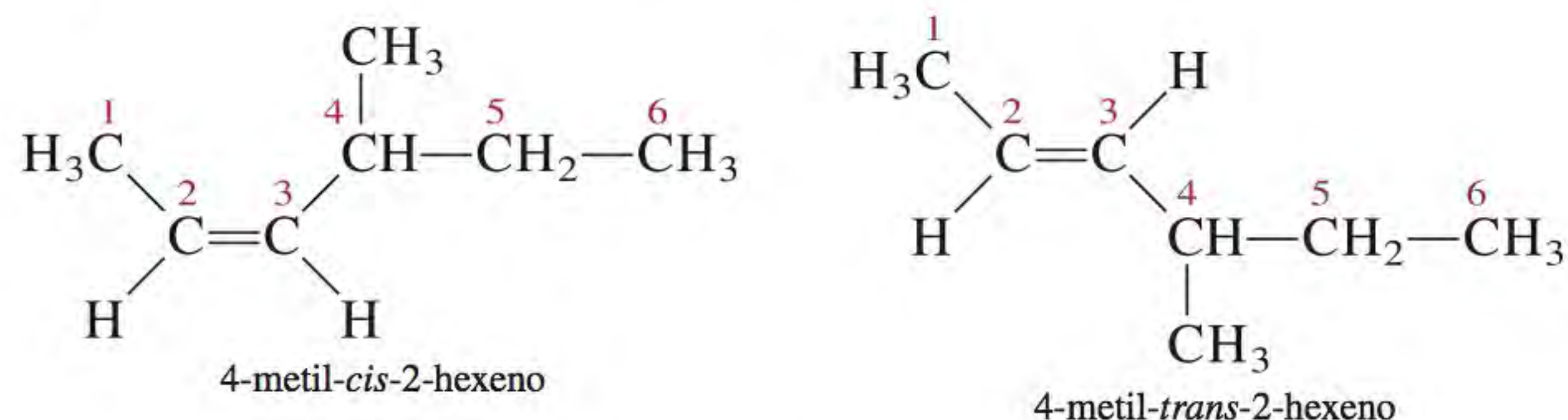
Conformação cadeira Conformação barco

hibridização $sp^2$, sendo a dupla ligação formada por uma ligação $\sigma$ e por uma ligação $\pi$ (ver Seção 10.5).

## Nomenclatura dos alcenos

Ao dar um nome a um alceno, é necessário indicar as posições das ligações duplas carbono-carbono. Os nomes dos compostos que contêm ligações C═C terminam em *-eno*. Tal como para os alcanos, o nome do composto é determinado pelo número de átomos de carbono na cadeia mais longa (ver Tabela 24.1), conforme mostrado a seguir:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (1-buteno) $H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$ (2-buteno)

Os números nos nomes dos alcenos indicam o átomo de carbono com a numeração mais baixa que faz parte da ligação C═C do alceno. O nome "buteno" significa que há quatro átomos de carbono na cadeia mais longa. A nomenclatura dos alcenos também deve especificar se uma dada molécula é *cis* ou *trans*, se for um isômero geométrico, tal como

No isômero *cis*, dois átomos de H estão do mesmo lado da ligação C═C; no isômero *trans*, os dois átomos de H estão em lados opostos. O isomerismo geométrico foi introduzido na Seção 23.4.

4-metil-*cis*-2-hexeno 4-metil-*trans*-2-hexeno

## Propriedades e reações dos alcenos

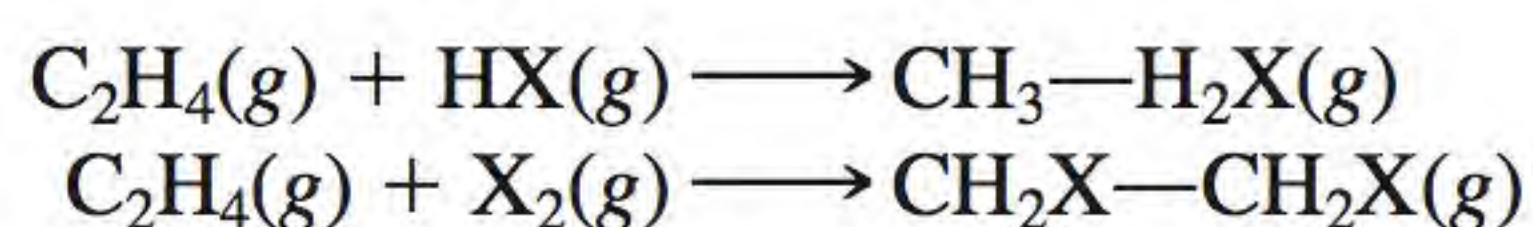
O etileno é uma substância extremamente importante porque é utilizado em larga escala na fabricação de polímeros orgânicos (que serão discutidos no Capítulo 25) e de muitos outros compostos orgânicos. O etileno é preparado indus-

trialmente pelo processo de craqueamento, isto é, pela decomposição térmica de uma molécula mais longa de um hidrocarboneto em outras moléculas mais simples. Quando se aquece o etano até cerca de 800°C, ocorre a seguinte reação:

$$C_2H_6(g) \xrightarrow{\text{Catalisador Pt}} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

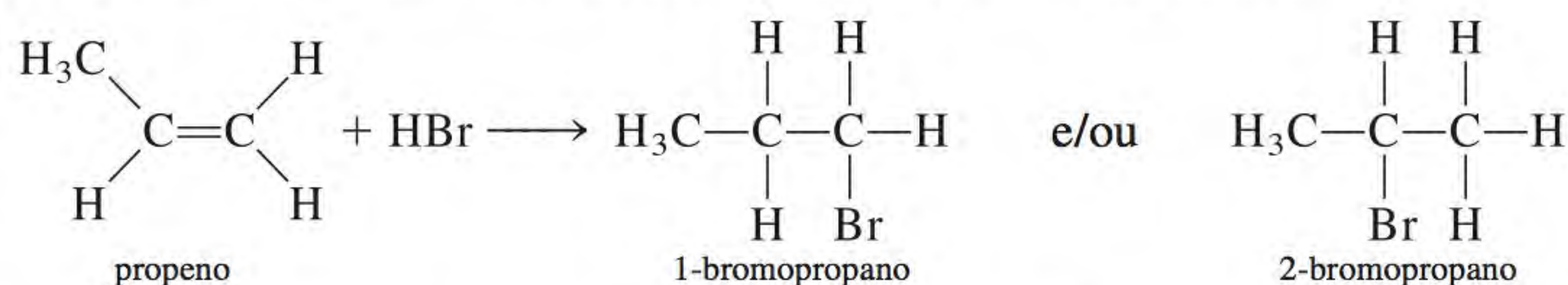
É possível preparar outros alcenos pelo craqueamento dos membros mais elevados da família dos alcanos.

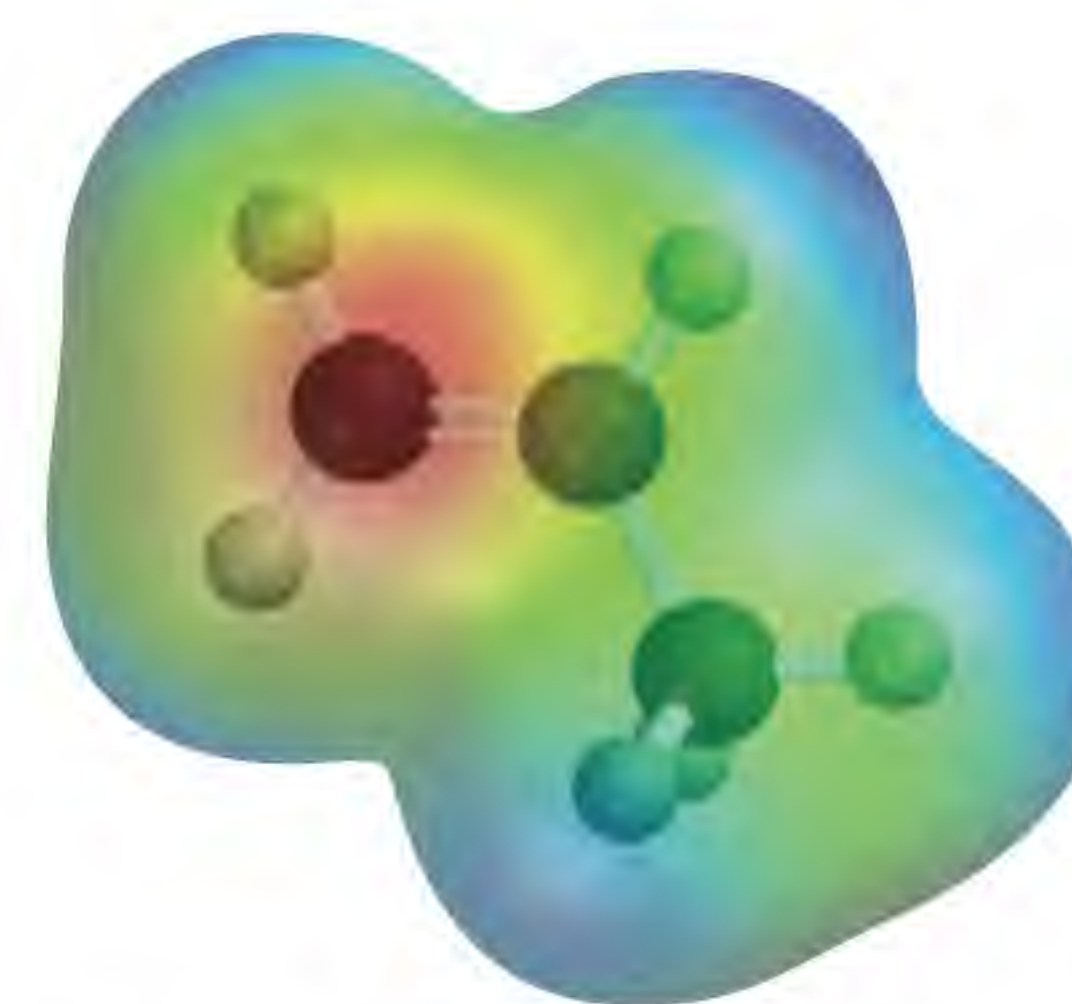
Os alcenos fazem parte dos chamados ***hidrocarbonetos insaturados****, isto é, compostos com ligações carbono-carbono duplas ou triplas que lhes permitem adicionar átomos de hidrogênio.* Os hidrocarbonetos insaturados participam frequentemente de ***reações de adição***, nas quais *uma molécula se adiciona a outra para formar um único produto*. A hidrogenação (ver p. 963) é um exemplo de uma reação de adição. Outras reações de adição à ligação C═C incluem

$$C_2H_4(g) + HX(g) \longrightarrow CH_3{-}H_2X(g)$$
$$C_2H_4(g) + X_2(g) \longrightarrow CH_2X{-}CH_2X(g)$$

onde X representa um halogênio (Cl, Br ou I).

A adição de um haleto de hidrogênio a um alceno assimétrico, como o propileno, é mais complicada porque podem se formar dois produtos:

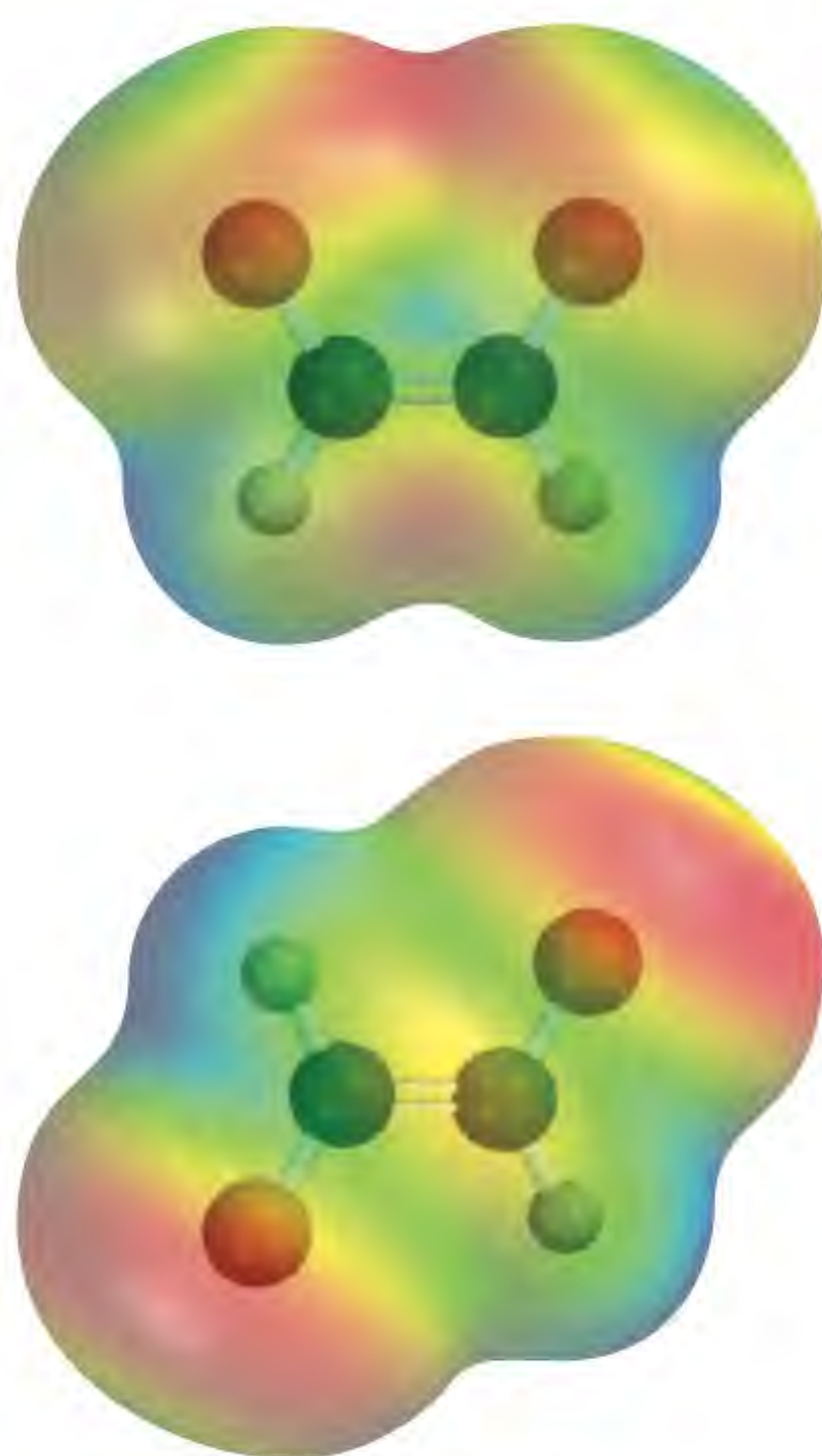
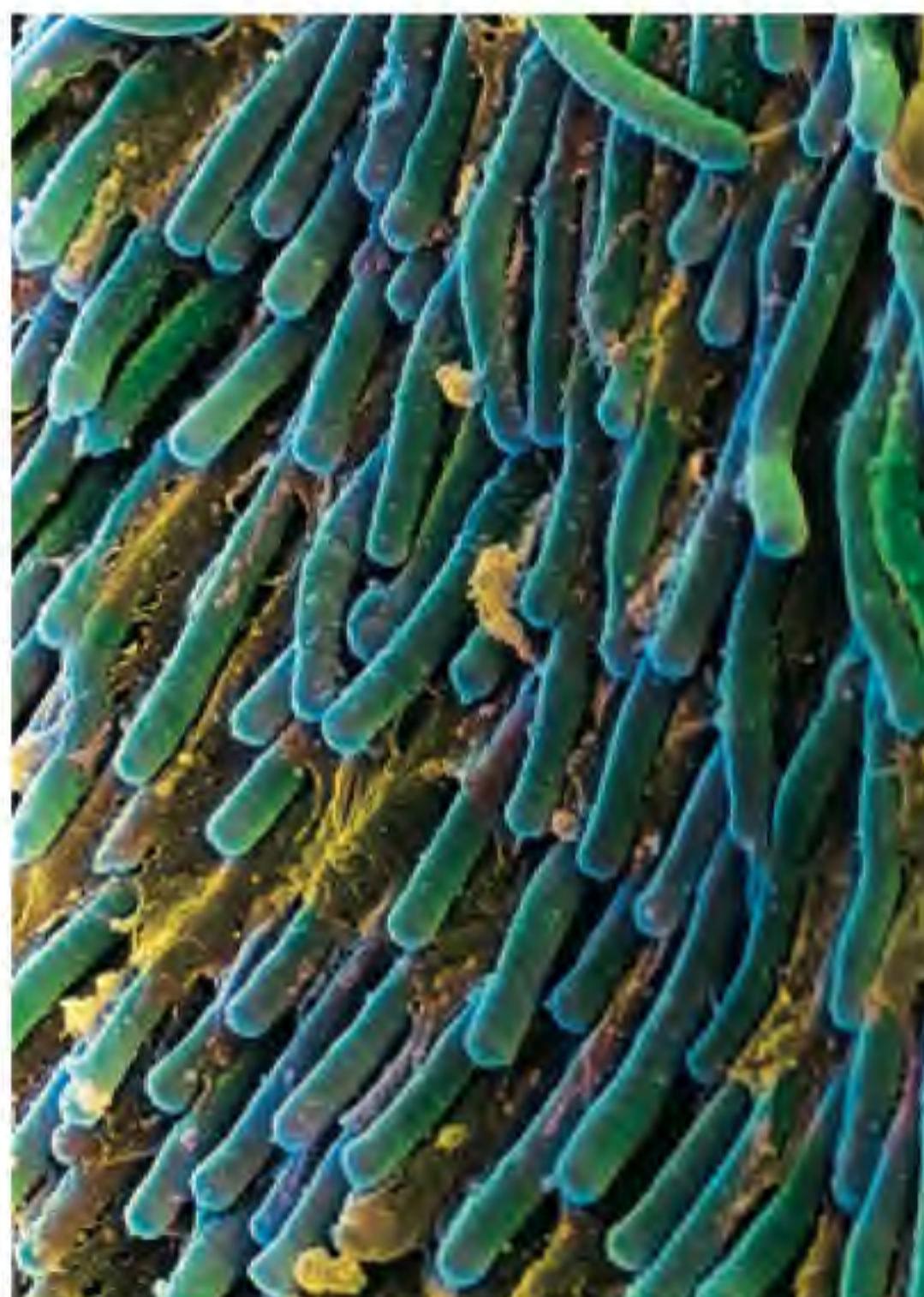
$$(H_3C)(H)C{=}C(H)(H) + HBr \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2Br \quad \text{e/ou} \quad H_3C{-}CHBr{-}CH_3$$

propeno — 1-bromopropano — 2-bromopropano

Contudo, apenas se forma 2-bromopropano. Este fenômeno foi observado em todas as reações entre reagentes assimétricos e alcenos. Em 1871, Vladimir W. Markovnikov[1] postulou uma generalização que permite prever o resultado de uma reação de adição desse tipo. Esta generalização, atualmente conhecida como *regra de Markonikov*, diz que na adição de reagentes assimétricos (isto é, polares) a alcenos, a parte positiva do reagente (em geral o hidrogênio) liga-se ao átomo de carbono que já tem o maior número de átomos de hidrogênio.

Reação de adição entre HCl e etileno. A interação inicial ocorre entre a extremidade positiva do HCl (azul) e a região eletronicamente rica do etileno (vermelho), que está associada com os elétrons pi da ligação C═C.

A densidade eletrônica é mais elevada no átomo de carbono do grupo $CH_2$ do propeno.

## Isômeros geométricos dos alcenos

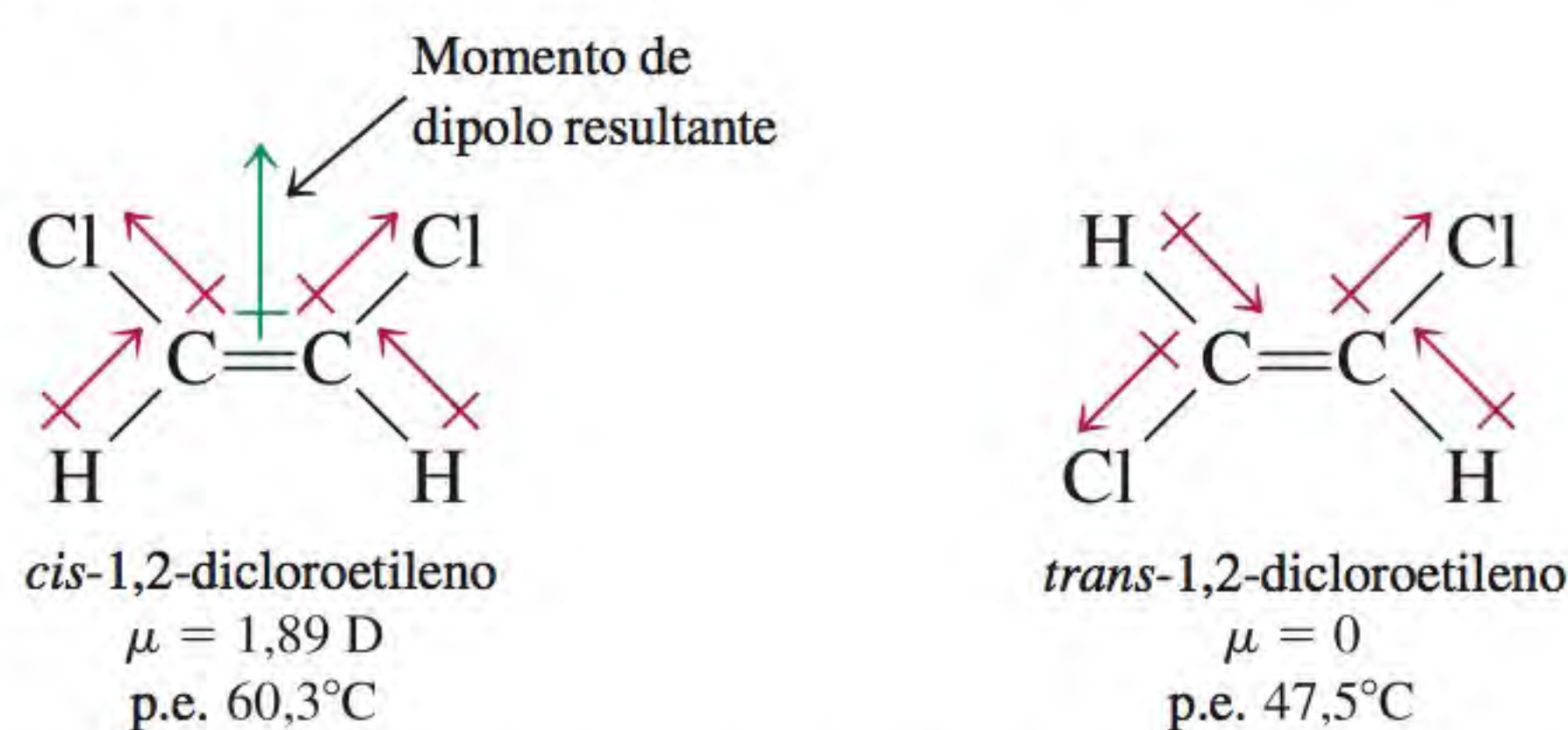
Em um composto como o etano, $C_2H_6$, a rotação dos dois grupos metila em torno da ligação simples carbono-carbono (que é uma ligação sigma) é um tanto livre. A situação é diferente para as moléculas que contêm ligações duplas carbono-carbono, como o etileno, $C_2H_4$. Além da ligação sigma, há uma ligação pi entre os dois átomos de carbono. A rotação em torno da ligação carbono-carbono não afeta a ligação sigma, mas desalinha os dois orbitais $2p_z$ reduzindo o recobrimento e, por conseguinte, destruindo parcial ou totalmente a ligação pi (ver Figura 10.16). Este processo requer que se forneça energia na ordem de 270 kJ/mol. Por esta razão, a rotação em torno da ligação dupla carbono-carbono fica consideravelmente impedida, embora não seja impossível. Consequentemente, as moléculas que contêm ligações duplas carbono-carbono (isto é, os alcenos) podem ter isômeros geométricos, que não podem se interconverter um no outro sem que haja quebra de uma ligação química.

[1] Vladimir W. Markovnikov (1838-1904). Químico russo. As observações de Markovnikov sobre as reações de adição a alcenos foram publicadas um ano após a sua morte.

A molécula de *cis*-1,2-dicloroetileno (acima) é polar porque os momentos de dipolo associados às ligações se reforçam mutuamente. Com a molécula de *trans*-1,2-dicloroetileno, verifica-se o oposto e, por isso, ela é apolar.

Uma micrografia eletrônica de células em forma de bastonete (contendo rodopsinas) na retina.

A molécula de 1,2-dicloroetileno, ClCH═CHCl, pode existir em duas formas diferentes, chamadas *cis*-1,2-dicloroetileno e *trans*-1,2-dicloroetileno, que são isômeros geométricos:



*cis*-1,2-dicloroetileno
$\mu$ = 1,89 D
p.e. 60,3°C

*trans*-1,2-dicloroetileno
$\mu$ = 0
p.e. 47,5°C

onde o termo *cis* significa que dois átomos (ou grupos de átomos) estão em posições adjacentes em relação um ao outro e *trans* significa que os dois átomos (ou grupos de átomos) estão em posições opostas em relação um ao outro. Em geral, os isômeros *cis* e *trans* têm propriedades físicas e químicas bastante diferentes. A interconversão de dois isômeros geométricos pode ser feita por ação do calor ou da radiação. A este processo chama-se *isomerização cis-trans* ou isomerização geométrica. Conforme mostram os dados anteriores, as medidas de momento de dipolo podem ser usadas para distinguir os isômeros geométricos. Em geral, os isômeros *cis* têm momento de dipolo diferente de zero, enquanto os isômeros *trans* têm momento de dipolo nulo.

### Isomerização *cis-trans* no processo de visão

As moléculas da retina que respondem à luz são as rodopsinas. A rodopsina tem dois componentes, chamados de 11-*cis*-retinal e opsina (Figura 24.6). O *cis*-retinal é o componente sensível à luz e a opsina é uma proteína. Ao receber um fóton da região do visível, o *cis*-retinal sofre quebra de uma ligação pi, ficando assim a molécula com a liberdade de rodar em torno da ligação sigma remanescente e de isomerizar para *trans*-retinal. Nesta altura, um impulso elétrico é enviado para o cérebro, o qual forma uma imagem visual. O *trans*-retinal não se encaixa na opsina e então separa-se dela. A tempo, o *trans*-retinal é reconvertido em *cis*-retinal por uma enzima (na ausência de luz) e a rodopsina é regenerada pela ligação desse isômero *cis* à opsina. Deste modo, o ciclo visual pode começar outra vez.

## Alcinos

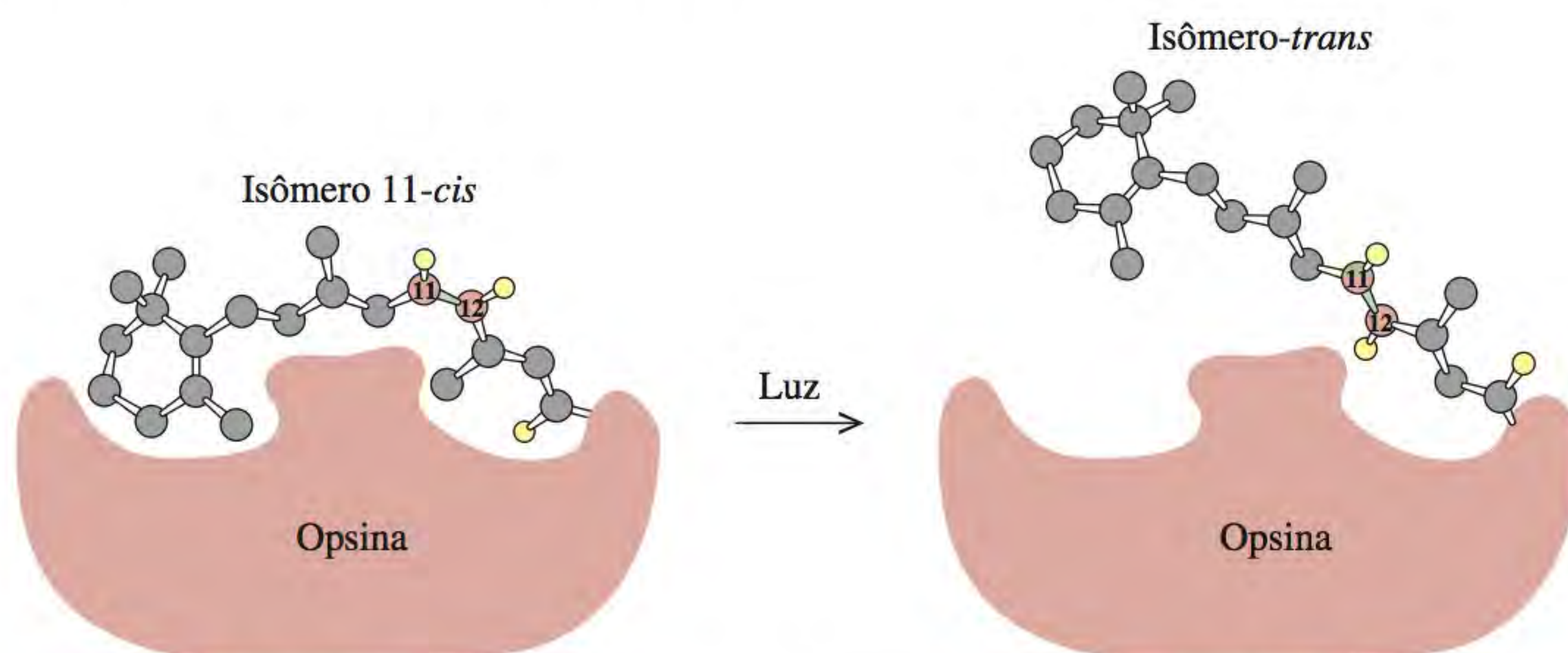
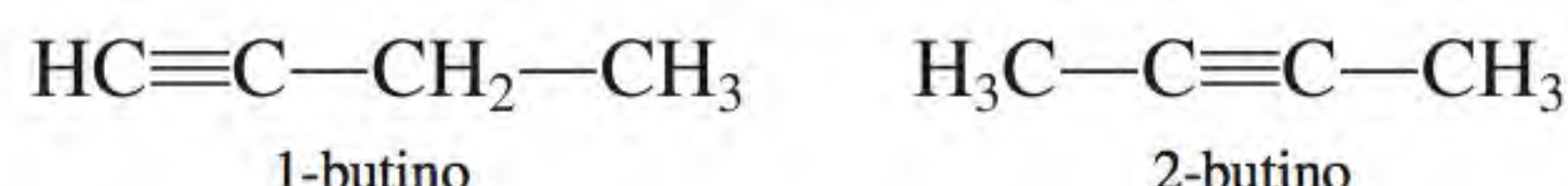
*Os **alcinos** contêm pelo menos uma ligação tripla carbono-carbono e sua fórmula geral é $C_nH_{2n-2}$, onde n = 2, 3, ….*



**Figura 24.6** O primeiro passo no processo de visão é a conversão de *cis*-retinal no seu isômero *trans*-retinal. A dupla ligação onde ocorre a isomerização está situada entre o carbono-11 e o carbono-12. Para simplificar, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Na ausência de luz, esta transformação ocorre apenas uma vez a cada 1000 anos!

## Nomenclatura dos alcinos

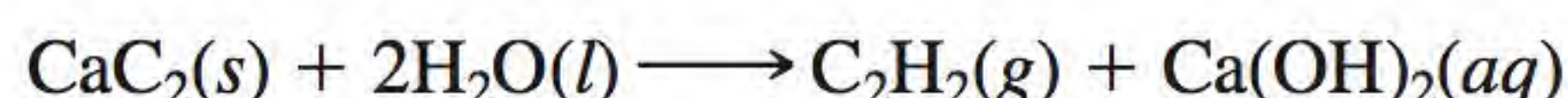
Os nomes dos compostos que contêm ligações C≡C têm a terminação *-ino*. Mais uma vez, o nome do composto é determinado pelo número de átomos de carbono na cadeia mais longa da molécula (ver Tabela 24.1 que mostra os nomes dos alcanos correspondentes). Tal como no caso dos alcenos, os nomes dos alcinos também indicam a posição da tripla ligação carbono-carbono, como em:

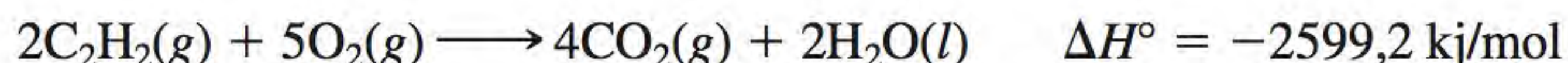
$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \qquad H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

1-butino 2-butino

## Propriedades e reações dos alcinos

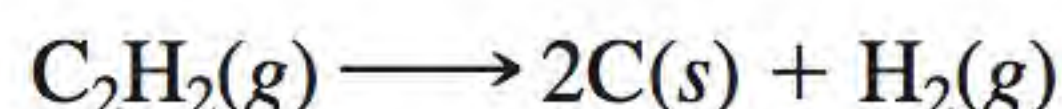
O alcino mais simples é o etino, também conhecido por acetileno ($C_2H_2$). A estrutura e as ligações de $C_2H_2$ foram discutidas na Seção 10.5. O acetileno é um gás incolor (p.e. −84°C) preparado pela reação do carbeto de cálcio com a água:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$$

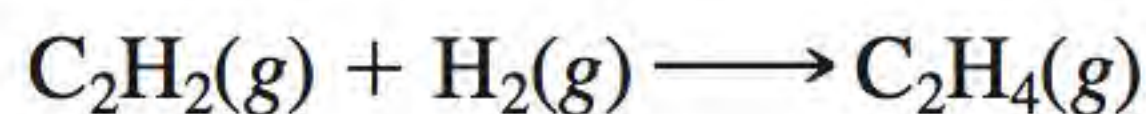
A reação do carbeto de cálcio com água produz acetileno, um gás inflamável.

O acetileno tem muitas aplicações industriais importantes. Devido ao seu calor de combustão elevado

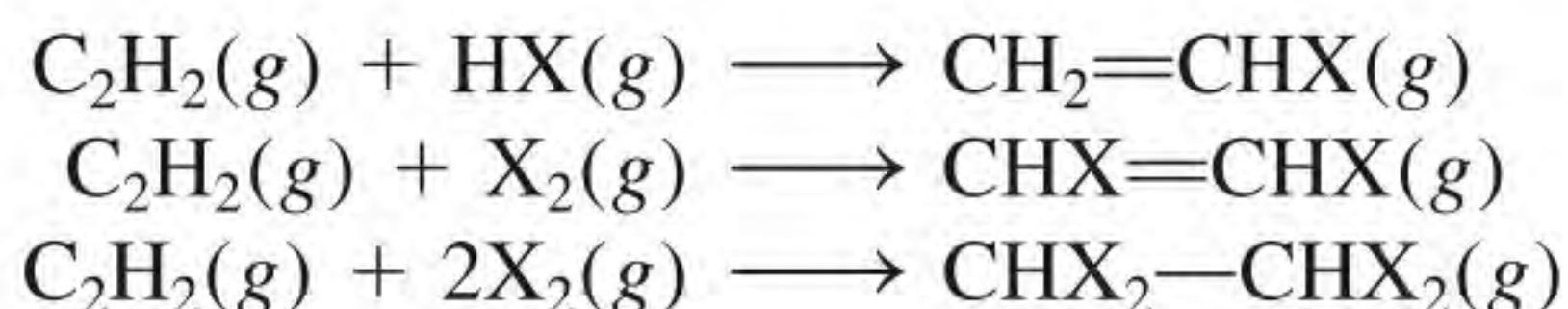
$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2599{,}2 \text{ kj/mol}$$

o acetileno queimado em um maçarico de "oxiacetileno" fornece uma chama extremamente quente (cerca de 3000°C). Por isso, os maçaricos de "oxiacetileno" são utilizados para soldar metais (ver p. 259).

A energia livre de formação padrão do acetileno é positiva ($\Delta G_f^\circ$ = 209,2 kJ/mol), ao contrário da dos alcanos, o que significa que a molécula é instável (em relação a seus elementos) e tende a decompor-se:

$$C_2H_2(g) \longrightarrow 2C(s) + H_2(g)$$

Na presença de um catalisador adequado ou quando o gás se mantém sob pressão, esta reação pode ocorrer com violência explosiva. Para ser transportado em segurança, o gás deve ser dissolvido em um solvente orgânico, como a acetona, à pressão moderada. No estado líquido, o acetieno é muito sensível ao choque e altamente explosivo.

O acetileno, um hidrocarboneto insaturado, pode ser hidrogenado para produzir etileno:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

O acetileno pode ainda sofrer as seguintes reações de adição com haletos de hidrogênio e halogênios.

$$C_2H_2(g) + HX(g) \longrightarrow CH_2{=}CHX(g)$$
$$C_2H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow CHX{=}CHX(g)$$
$$C_2H_2(g) + 2X_2(g) \longrightarrow CHX_2{-}CHX_2(g)$$

O metilacetileno (propino), $CH_3{-}C{\equiv}C{-}H$, é o membro seguinte da família dos alcinos. Ele pode sofrer reações semelhantes às do acetileno. As reações de adição ao propino também obedecem à regra de Markovnikov:

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}H + HBr \longrightarrow (H_3C)(Br)C{=}CH_2$$

propino 2-bromopropeno

Propino. Como aplicar a regra de Markovnikov a esta molécula?

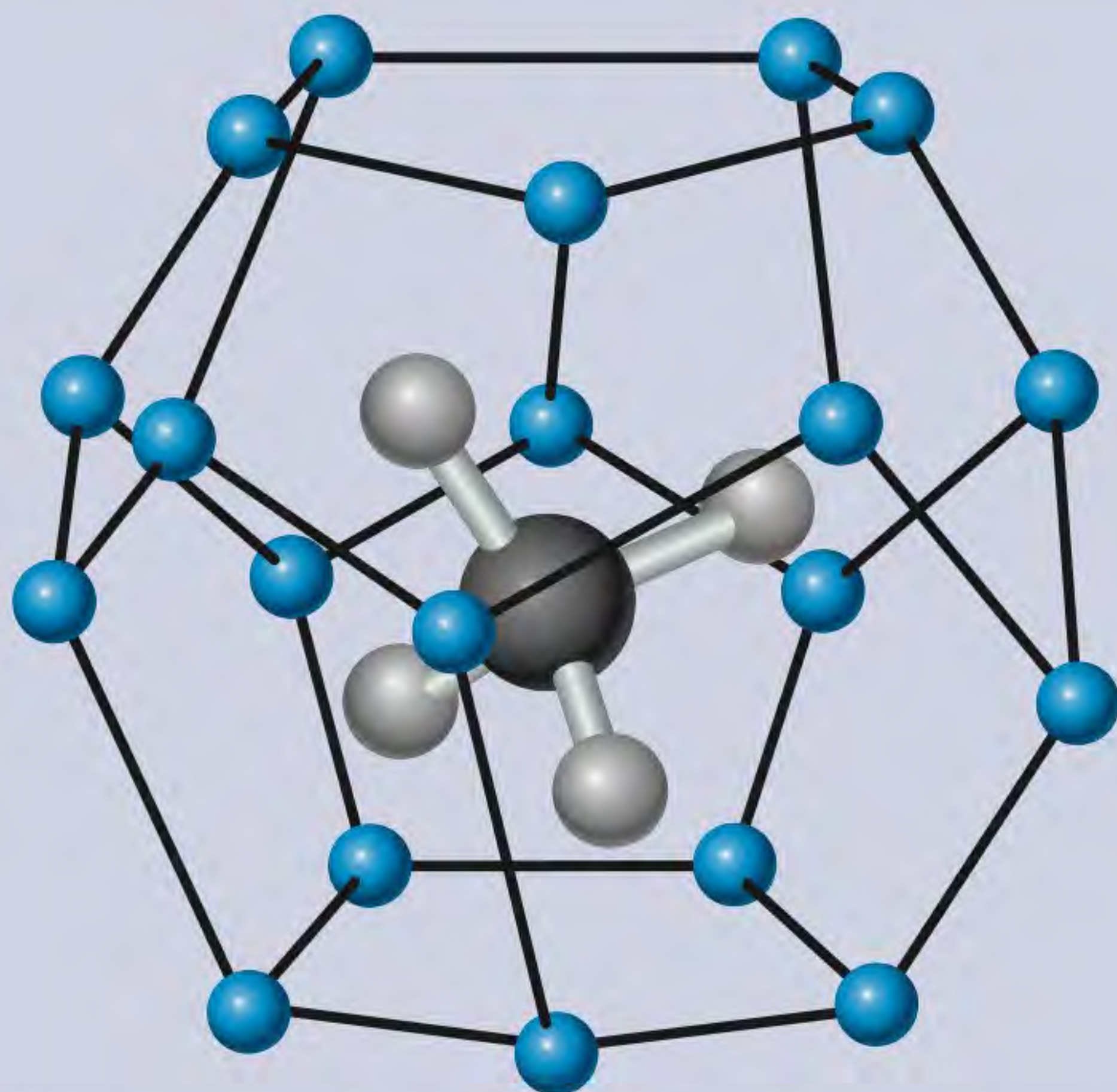
QUÍMICA EM AÇÃO

## Gelo que queima

Gelo que queima? Sim, isso existe. Ele é chamado de *hidrato de metano* e existe em quantidade suficiente para satisfazer as necessidades energéticas dos Estados Unidos durante muitos anos. Contudo, os cientistas ainda têm de encontrar uma maneira de extraí-lo sem causar um desastre ambiental.

Algumas bactérias nos sedimentos do assoalho oceânico consomem matéria orgânica e liberam metano. Em condições de pressão elevada e temperatura baixa, o metano forma hidrato de metano, que é constituído por moléculas simples do gás natural aprisionadas em cavidades cristalinas formadas por moléculas de água congeladas. Uma amostra de hidrato de metano tem a aparência de um cubo de gelo acinzentado, mas se colocarmos um fósforo aceso nele, ele queimará.

As empresas petrolíferas sabem da existência do hidrato de metano desde os anos 1930, quando começaram a usar gasodutos para transportar gás natural em climas frios. Caso não se remova cuidadosamente a água antes de o gás entrar no gasoduto, se formarão depósitos de hidrato de metano que impedirão o fluxo do gás.

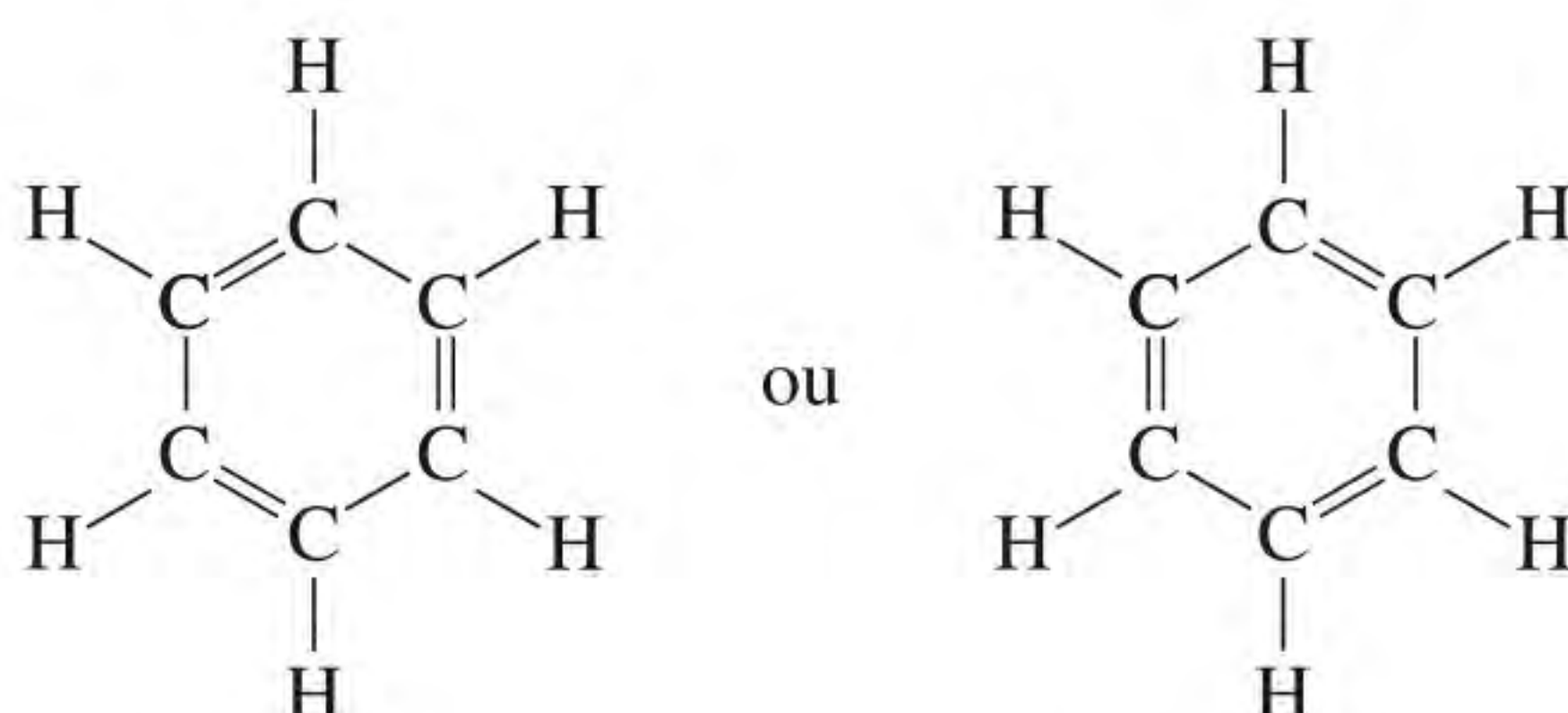
A reserva total de hidrato de metano nos oceanos é estimada em $10^{13}$ toneladas de conteúdo carbônico, cerca de duas vezes a quantidade de carbono existente nas reservas mundiais de carvão, petróleo e gás natural. Contudo, a exploração da energia armazenada no hidrato de metano é um tremendo desafio para a engenharia. Acredita-se que o hidrato de metano atua como um cimento que aglutina os sedimentos do assoalho oceânico. Mexer nos depósitos de hidrato poderia causar deslocamentos no fundo dos oceanos que provocariam a liberação do metano para a atmosfera. Este acontecimento teria sérias consequências para o ambiente, porque o metano é um potente gás-estufa (ver Seção 20.5). De fato, alguns cientistas têm especulado que a súbita liberação de hidrato de metano para a atmosfera pode ter acelerado o fim da última idade do gelo há cerca de 10 000 anos. À medida que o grande lençol de gelo dos continentes foi fundindo, os níveis dos mares subiram mais de 90 m, submergindo as regiões árticas ricas em hidrato de metano. A água relativamente quente dos oceanos teria fundido os hidratos, liberando uma enorme quantidade de metano, o que teria levado ao aquecimento global.

Hidrato de metano. A molécula de metano é aprisionada em uma cavidade de moléculas de água congeladas (esferas cinza menores) mantidas juntas por ligações de hidrogênio.

O hidrato de metano queimando no ar.

## 24.3 Hidrocarbonetos aromáticos

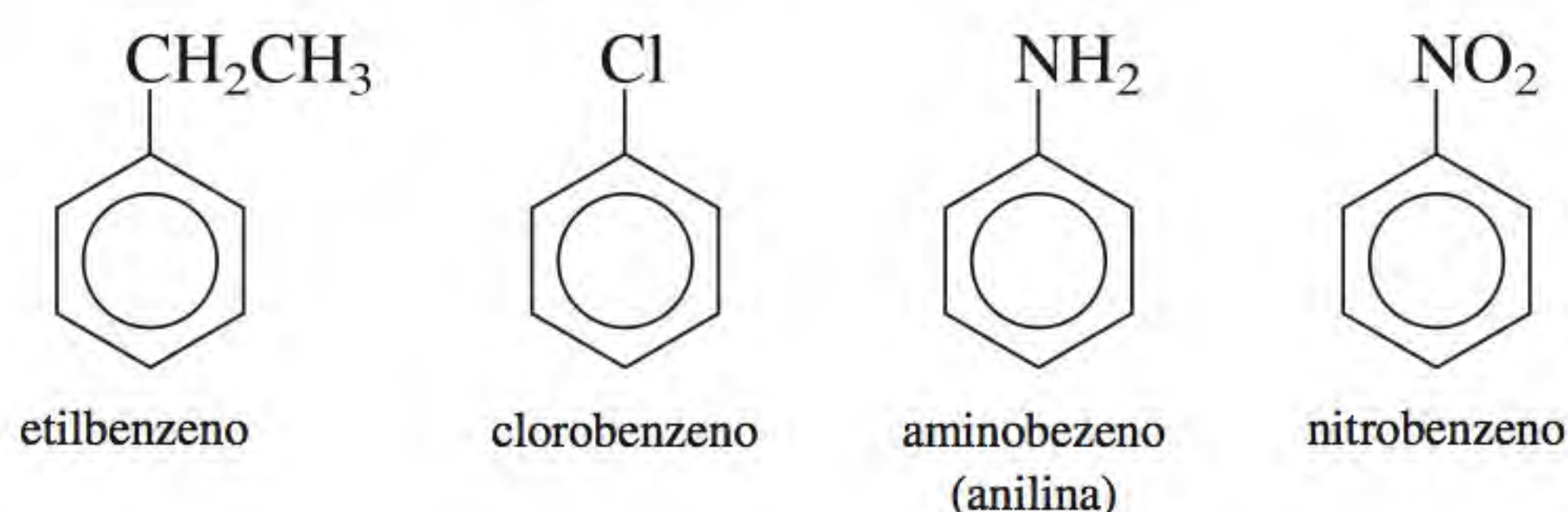
O benzeno, o composto que origina essa grande família de substâncias orgânicas, foi descoberto por Michael Faraday em 1826. Durante os 40 anos seguintes, os químicos preocuparam-se em determinar a sua estrutura molecular. Apesar do pequeno número de átomos na molécula, há diversos modos de representar a estrutura do benzeno sem violar a tetravalência do carbono. Contudo, a maioria das estruturas propostas foram rejeitadas porque não explicavam as propriedades conhecidas do benzeno. Finalmente, em 1865, August Kekulé[2] mostrou que a estrutura que mais bem representava a molécula de benzeno era uma estrutura em anel – um composto cíclico constituído por seis átomos de carbono:

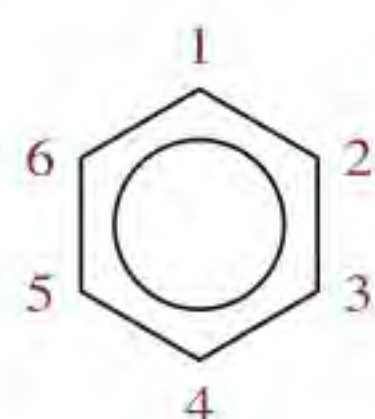
ou

Uma micrografia eletrônica das moléculas de benzeno mostra claramente a estrutura em anel.

Como vimos na Seção 9.8, as propriedades do benzeno são bem representadas pelas duas estruturas de ressonância anteriores. Alternativamente, as propriedades do benzeno são explicadas em termos de orbitais moleculares deslocalizados (ver p. 454):

### Nomenclatura de compostos aromáticos

A designação dos benzenos monossubstituídos, isto é, dos benzenos em que um átomo de H foi substituído por outro átomo ou grupo de átomos, é bastante simples, conforme mostrado a seguir:

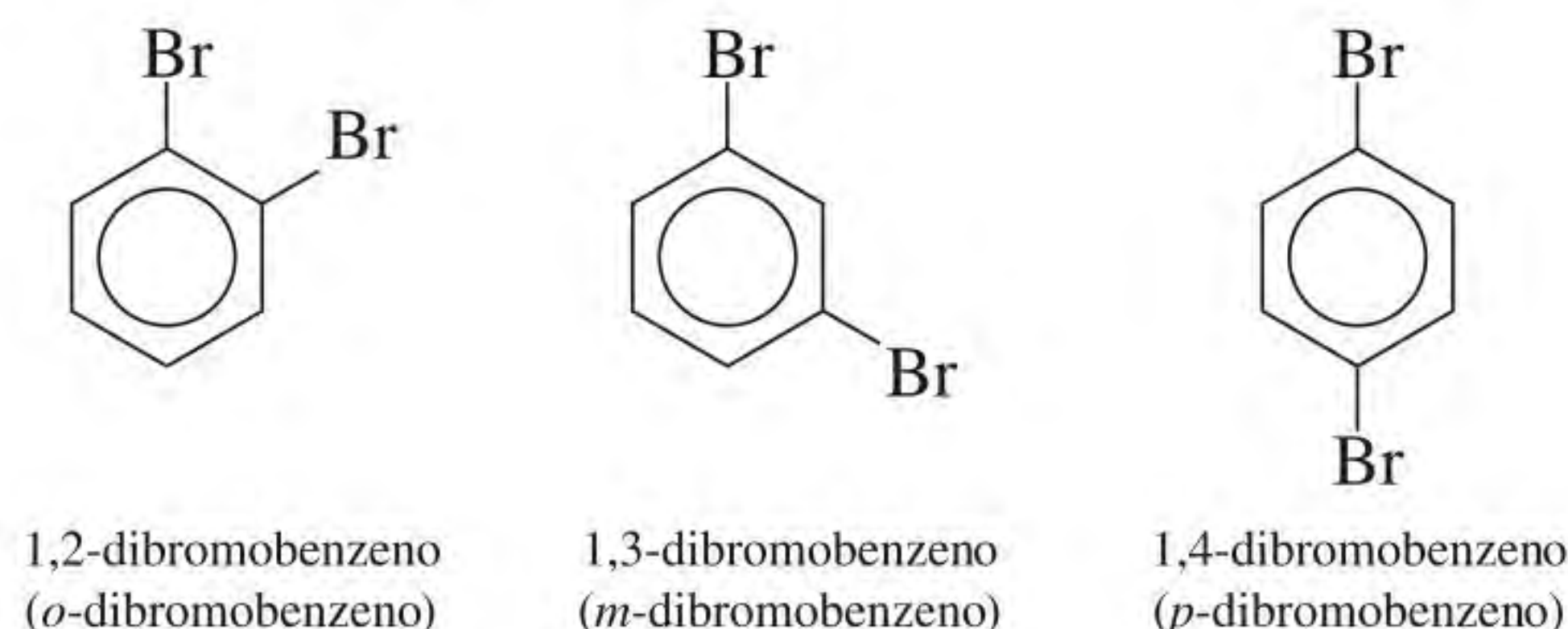
$CH_2CH_3$ — etilbenzeno; Cl — clorobenzeno; $NH_2$ — aminobezeno (anilina); $NO_2$ — nitrobenzeno

Se mais de um substituinte estiver presente, devemos indicar a localização do segundo grupo em relação ao primeiro. A forma sistemática de fazer isso é numerar os átomos de carbono da seguinte forma:

1 2 3 4 5 6

[2] August Kekulé (1829-1896). Químico alemão. Antes de se interessar por química, Kekulé estudou arquitetura. Ele supostamente resolveu o enigma da estrutura da molécula de benzeno depois de ter tido um sonho em que cobras dançando mordiam as próprias caudas. O trabalho de Kekulé é visto por muitos como o grande feito da química orgânica teórica no século XIX.

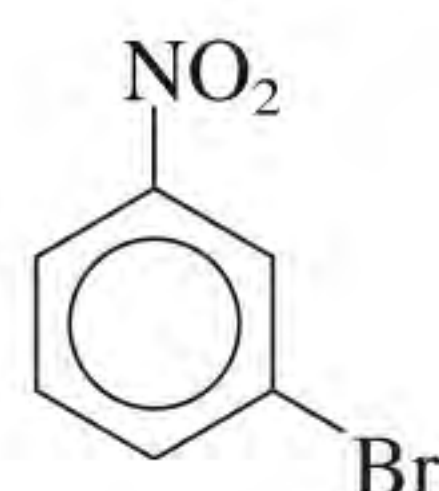
São possíveis três dibromobenzenos diferentes:

1,2-dibromobenzeno (*o*-dibromobenzeno)

1,3-dibromobenzeno (*m*-dibromobenzeno)

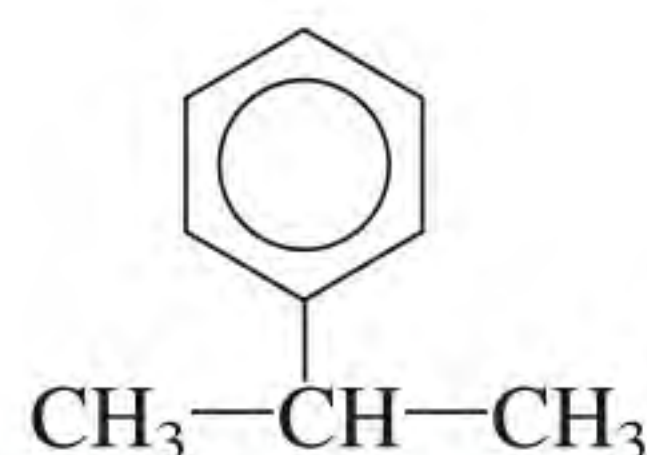
1,4-dibromobenzeno (*p*-dibromobenzeno)

Os prefixos *o*- (*orto*), *m*- (*meta*) e *p*- (*para*) também são utilizados para designar as posições relativas dos dois grupos substituintes, conforme mostrado anteriormente para os dibromobenzenos. Os compostos em que os dois grupos substituintes são diferentes são designados de modo semelhante. Assim,

$NO_2$

Br

é denominado 3-bromonitrobenzeno ou *m*-bromonitrobenzeno.

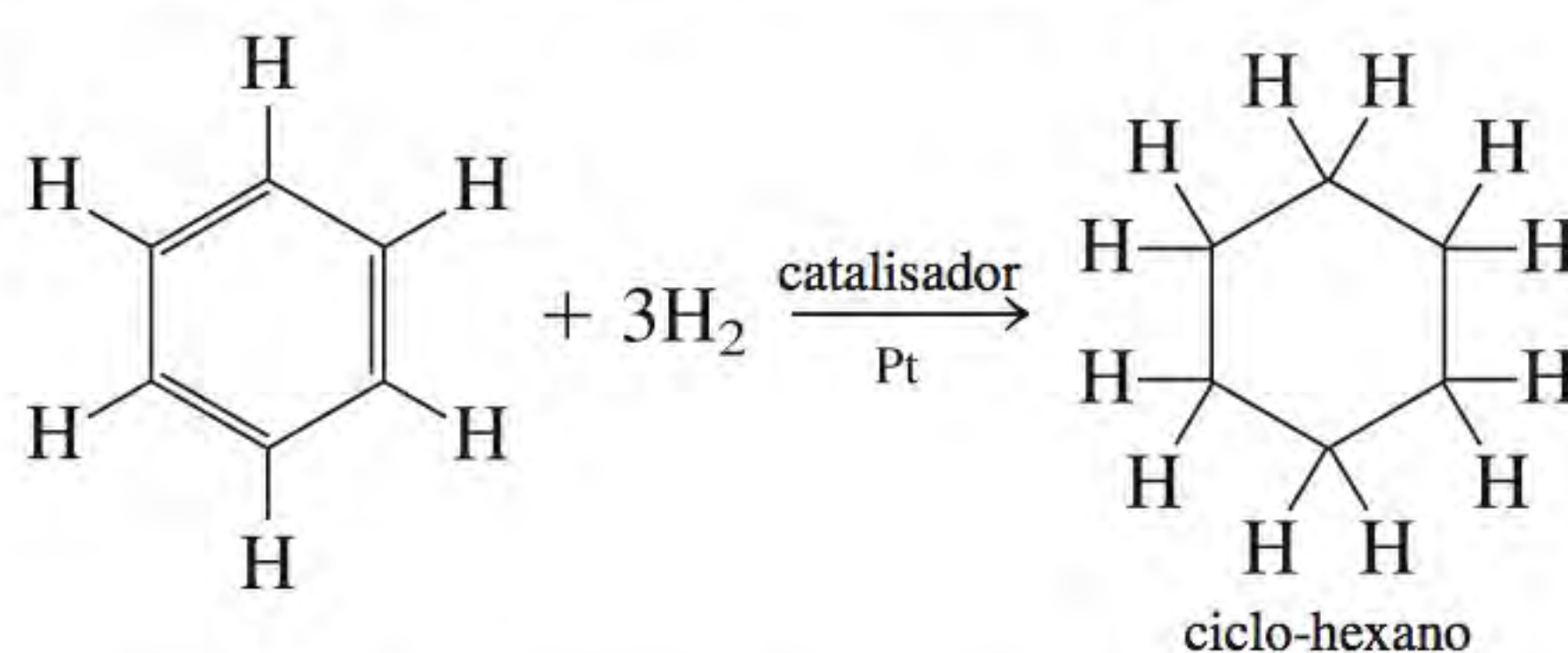
Finalmente, o grupo benzênico do qual se retirou um átomo de hidrogênio ($C_6H_5$) é chamado de grupo *fenila*. Assim, a molécula a seguir é chamada de 2-fenilpropano:

Este composto também é chamado de isopropilbenzeno (ver Tabela 24.2).

$CH_3—CH—CH_3$

## Propriedades e reações dos compostos aromáticos

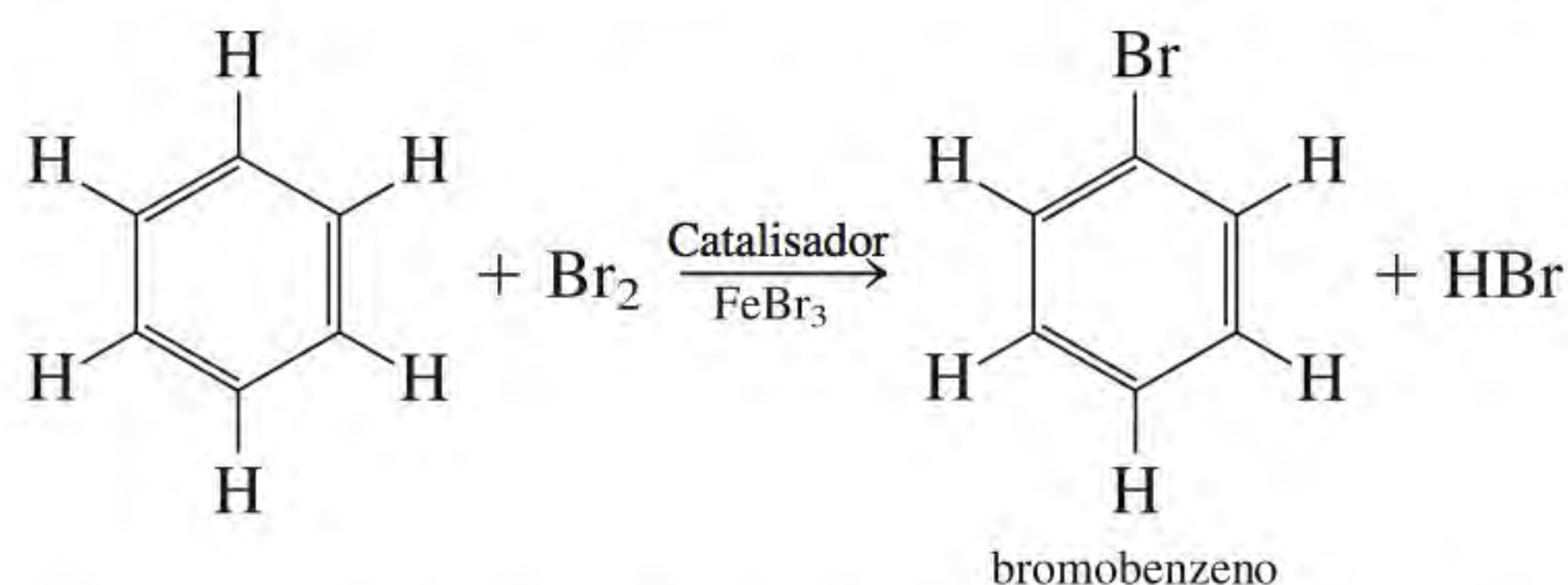
O benzeno é um líquido incolor e inflamável obtido principalmente do petróleo e do carvão mineral. Talvez a propriedade química mais notável do benzeno seja a sua relativa inércia. Embora tenha a mesma fórmula empírica que o acetileno (CH) e um alto grau de insaturação, o benzeno é muito menos reativo do que o etileno ou o acetileno. A estabilidade do benzeno resulta da deslocalização eletrônica. De fato, o benzeno pode ser hidrogenado, mas a reação não ocorre com facilidade. A reação seguinte ocorre a temperaturas e pressões bem mais elevadas do que as reações semelhantes com os alcenos:

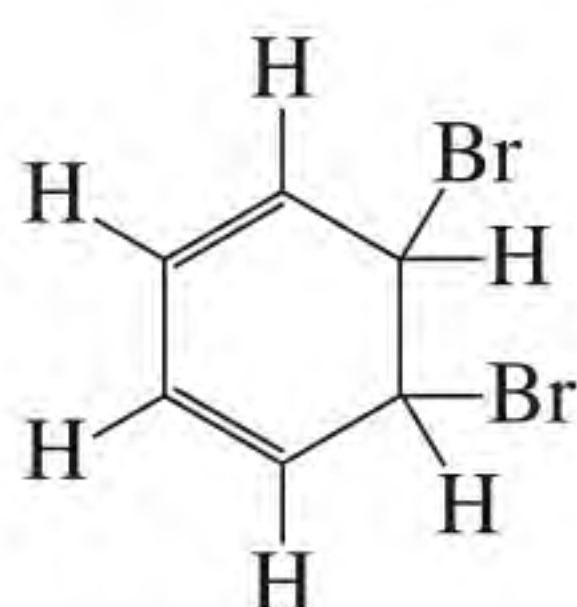
$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow[\text{Pt}]{\text{catalisador}} C_6H_{12}$$

ciclo-hexano

Vimos há pouco que os alcenos reagem prontamente com os halogênios formando produtos de adição, porque a ligação π em C═C pode ser quebrada com facilidade. Contudo, a reação mais comum dos halogênios com o benzeno

é uma ***reação de substituição***, em que *um átomo ou grupo de átomos substitui outro átomo ou grupo de átomos de outra molécula.* Por exemplo,

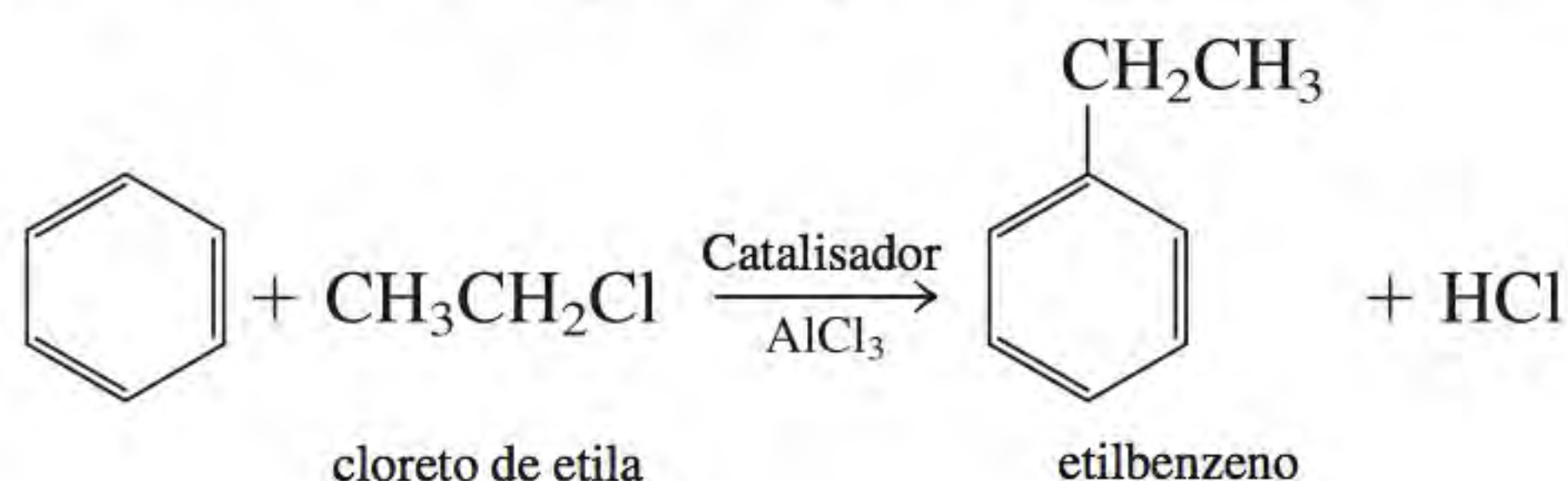
$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow[FeBr_3]{Catalisador} C_6H_5Br + HBr$$

bromobenzeno

Repare que, se a reação fosse uma reação de adição, a deslocalização eletrônica seria destruída no produto

$$C_6H_6Br_2$$

e a molécula não apresentaria a baixa reatividade química característica dos compostos aromáticos.

Os grupos alquila podem ser incorporados no anel benzênico pela reação do benzeno com um haleto de alquila na presença de $AlCl_3$ como catalisador:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow[AlCl_3]{Catalisador} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl$$

cloreto de etila — etilbenzeno

Inúmeros compostos podem ser preparados a partir de substâncias em que os anéis benzênicos estão fundidos. Alguns destes hidrocarbonetos *policíclicos* aromáticos são apresentados na Figura 24.7. Destes compostos, o naftaleno é o que se conhece melhor pois é utilizado nas "bolinhas de naftalina". Este e muitos outros compostos semelhantes existem no carvão mineral. Alguns dos compostos policíclicos são poderosos carcinogênicos – podem causar câncer em humanos ou em animais.

Naftaleno — Antraceno — Fenantreno — Naftaceno

Benz(*a*)antraceno* — Dibenz(*a*,*h*)antraceno* — Benzo(*a*)pireno

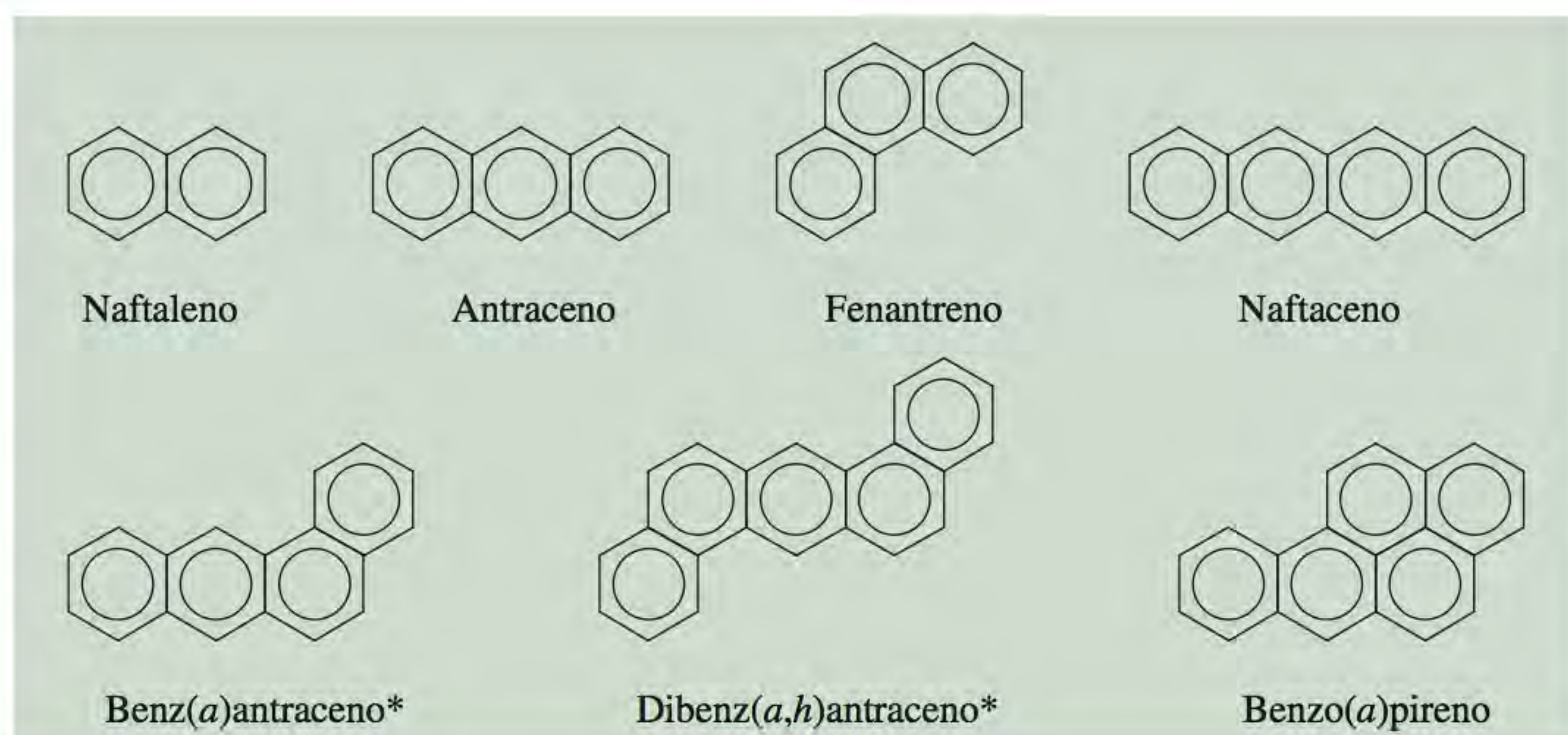



**Figura 24.7** Alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Os compostos assinalados com * são carcinogênios potentes. Há inúmeros destes compostos na natureza.

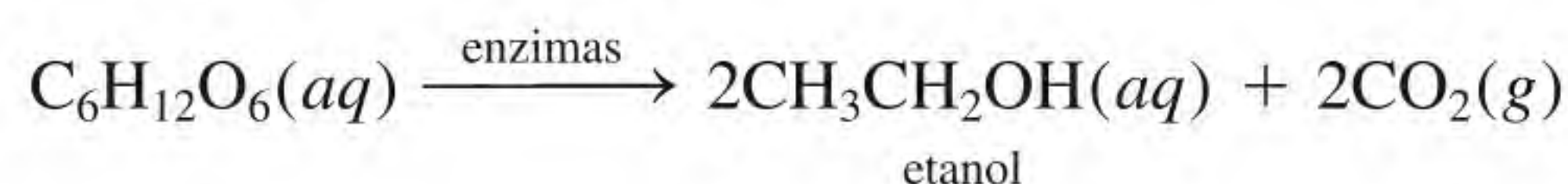
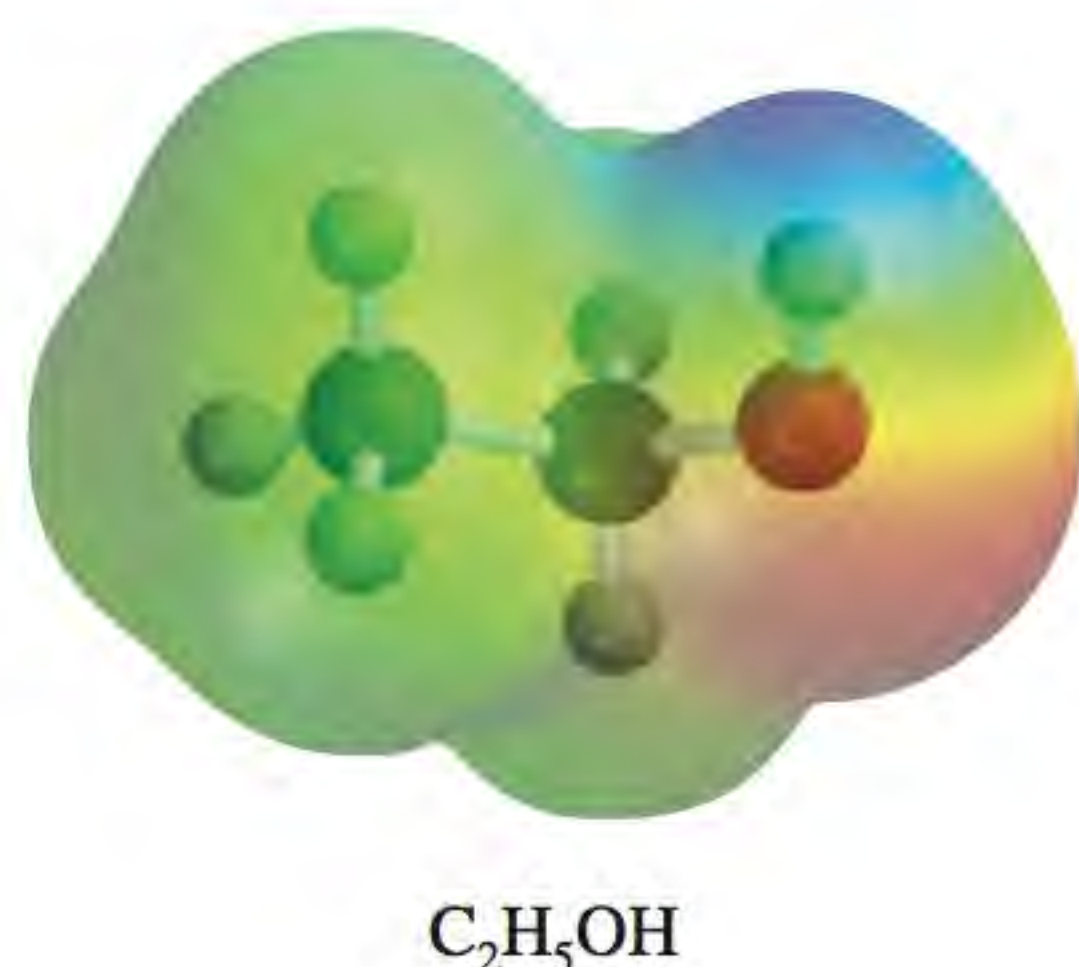
## 24.4 Química dos grupos funcionais

Examinemos agora, com mais profundidade, alguns grupos funcionais orgânicos, responsáveis pela maioria das reações dos seus compostos. Particularmente, focaremos os compostos que contêm oxigênio ou nitrogênio.

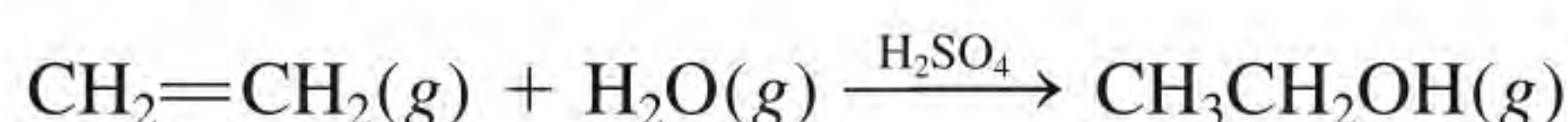
### Álcoois

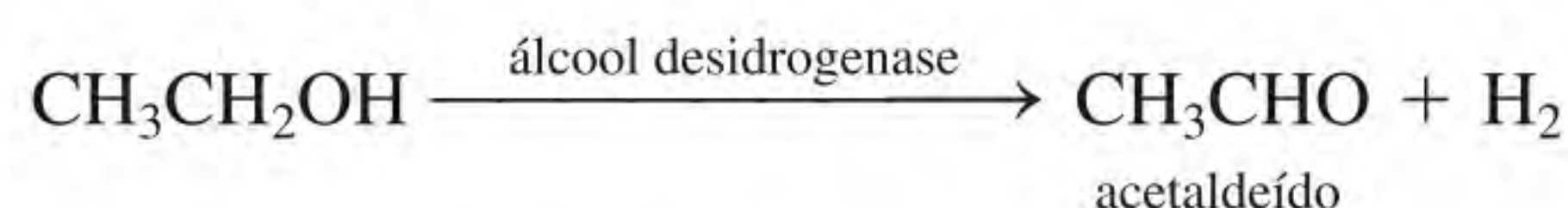
$C_2H_5OH$

Todos os ***álcoois*** contêm *o grupo funcional hidroxila, —OH*. Na Figura 24.8 são mostrados alguns dos álcoois mais comuns. O álcool etílico, ou etanol, de longe o mais conhecido, é produzido biologicamente pela fermentação do açúcar ou do amido. Na ausência de oxigênio, as enzimas presentes nas culturas bacterianas ou no fermento catalisam a reação

$$C_6H_{12}O_6(aq) \xrightarrow{\text{enzimas}} \underset{\text{etanol}}{2CH_3CH_2OH(aq)} + 2CO_2(g)$$

Este processo libera energia que os microrganismos, por sua vez, utilizam para o seu crescimento e para outras funções.

O etanol é preparado comercialmente pela reação de adição da água ao etileno, a cerca de 280°C e 300 atm:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH(g)$$

O etanol tem inúmeras aplicações como solvente de substâncias orgânicas e como matéria-prima para a fabricação de corantes, drogas sintéticas, cosméticos e explosivos. É também um constituinte das bebidas alcoólicas. O etanol é o único álcool não tóxico (mais propriamente, o menos tóxico) dos álcoois de cadeia linear; os nossos corpos produzem uma enzima, chamada de *álcool desidrogenase*, que ajuda a metabolizar o etanol oxidando-o a acetaldeído:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{álcool desidrogenase}} \underset{\text{acetaldeído}}{CH_3CHO} + H_2$$

Esta equação é uma versão simplificada do que realmente acontece; os átomos de hidrogênio são capturados por outras moléculas e, portanto, não há liberação de $H_2$.

Ver *Química em Ação* na página 144.

O etanol também pode ser oxidado por agentes oxidantes inorgânicos, como dicromato de potássio em meio ácido, formando-se acetaldeído e ácido acético:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3COOH$$

Metanol (álcool metílico) — Etanol (álcool etílico) — 2-Propanol (álcool isopropílico) — Fenol — Etilenoglicol

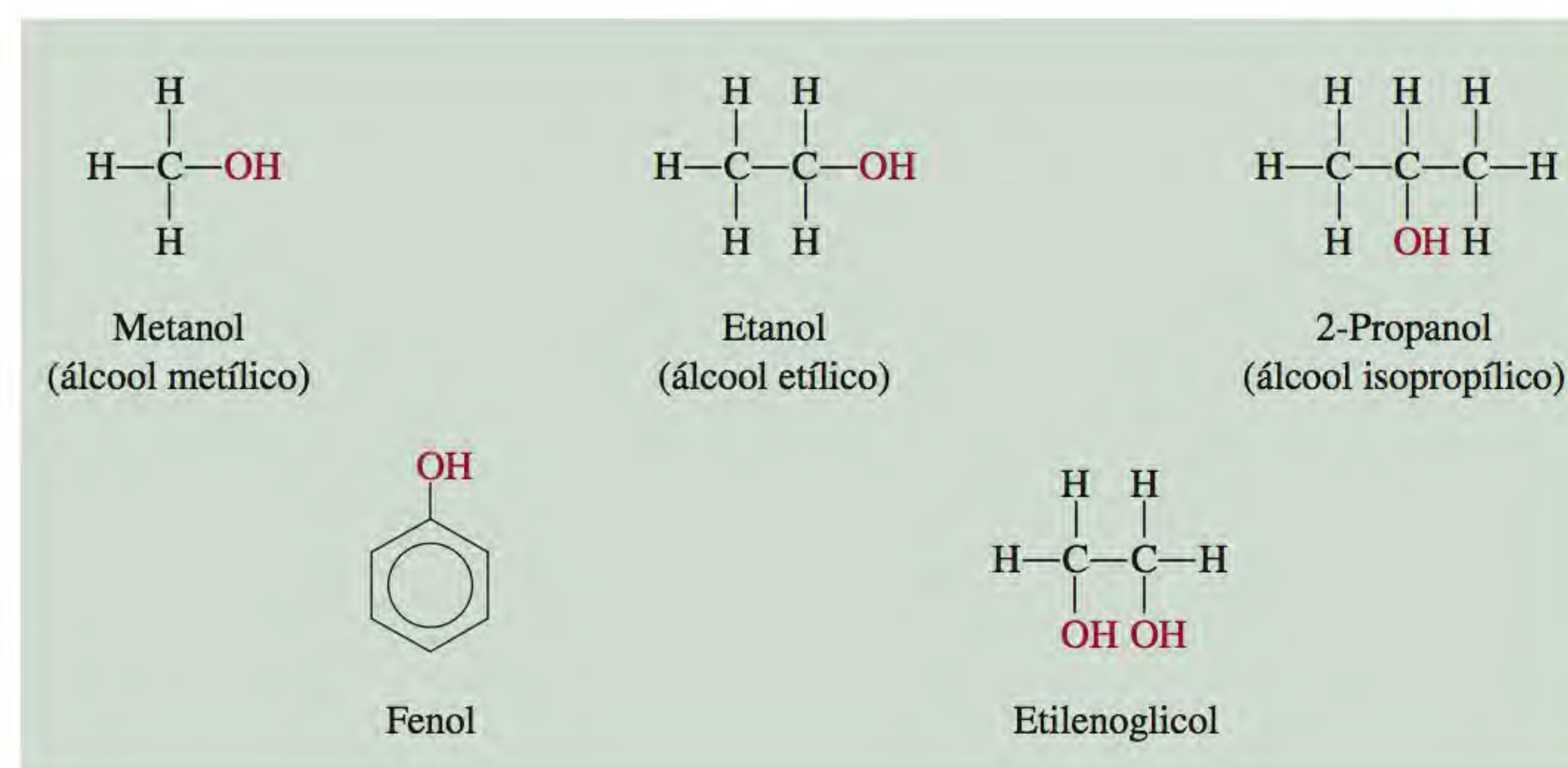
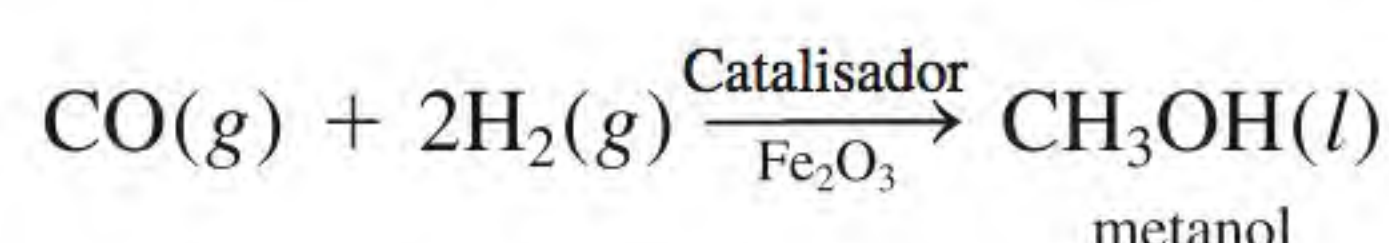



**Figura 24.8** Álcoois mais comuns. Repare que todos os compostos contêm o grupo OH. As propriedades do fenol são bastante diferentes das propriedades dos álcoois alifáticos.

O etanol é considerado um álcool alifático porque é derivado de um alcano (etano). O álcool alifático mais simples é o metanol, $CH_3OH$. Chamado *álcool da madeira*, pois inicialmente foi preparado pela destilação seca da madeira, hoje em dia ele é sintetizado industrialmente pela reação de monóxido de carbono com hidrogênio molecular, à temperatura e pressão elevadas:

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[Fe_2O_3]{\text{Catalisador}} \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(l)}$$

O metanol é altamente tóxico. A ingestão de apenas alguns mililitros pode causar náusea e cegueira. O etanol destinado a uso industrial é frequentemente misturado com metanol para evitar que as pessoas o bebam. Chama-se de *álcool desnaturado* o etanol que contém metanol ou outra substância tóxica.

Os álcoois são ácidos muito fracos, e não reagem com bases fortes, como NaOH. Os metais alcalinos reagem com os álcoois para produzir hidrogênio:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{metóxido de sódio}}{2CH_3ONa} + H_2$$

Os álcoois reagem mais lentamente do que a água com o sódio metálico.

Contudo, esta reação é muito menos violenta do que a reação do sódio com a água:

$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

O 2-propanol (ou isopropanol), utilizado como produto de limpeza, e o etilenoglicol, usado como anticongelante, são outros dois álcoois alifáticos familiares. Repare que o etilenoglicol tem dois grupos —OH e, por isso, pode formar de modo mais eficiente ligações de hidrogênio com moléculas de água do que os compostos que só têm um grupo —OH (ver Figura 24.8). A maioria dos álcoois, especialmente os de massa molar baixa, são altamente inflamáveis.

## Éteres

Os ***éteres*** contêm o *grupo funcional R—O—R′, onde R e R′ são grupos derivados de hidrocarbonetos (alifático ou aromático)* e são formados pela reação entre um alcóxido (contendo o íon $RO^-$) e um haleto de alquila:

$$\underset{\text{metóxido de sódio}}{NaOCH_3} + \underset{\text{brometo de metila}}{CH_3Br} \longrightarrow \underset{\text{dimetiléter}}{CH_3OCH_3} + NaBr$$

$CH_3OCH_3$

O éter dietílico é preparado em escala industrial pelo aquecimento do etanol com ácido sulfúrico a 140°C

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Este é um exemplo de uma ***reação de condensação***, caracterizada pela *junção de duas moléculas acompanhada pela eliminação de uma molécula pequena, geralmente de água*.

Tal como os álcoois, os éteres são extremamente inflamáveis. Quando deixados ao ar, têm tendência a formar lentamente peróxidos explosivos:

$$\underset{\text{éter dietílico}}{C_2H_5OC_2H_5} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{hidroperóxido de 1-etoxietila}}{C_2H_5O{-}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}{-}O{-}O{-}H}$$

Os peróxidos contêm o grupo —O—O—; o peróxido mais simples é o peróxido de hidrogênio, $H_2O_2$. O éter dietílico, comumente conhecido por "éter", foi utilizado como anestésico durante muitos anos. Ele produz inconsciência ao diminuir a atividade do sistema nervoso central. As maiores desvantagens do éter dietílico são os seus efeitos irritantes no sistema respiratório e a ocorrência de náuseas e vómitos pós-anestésicos. O "neotil", ou metilpropiléter, $CH_3O$-$CH_2CH_2CH_3$, é preferido hoje como anestésico porque praticamente não tem efeitos colaterais.

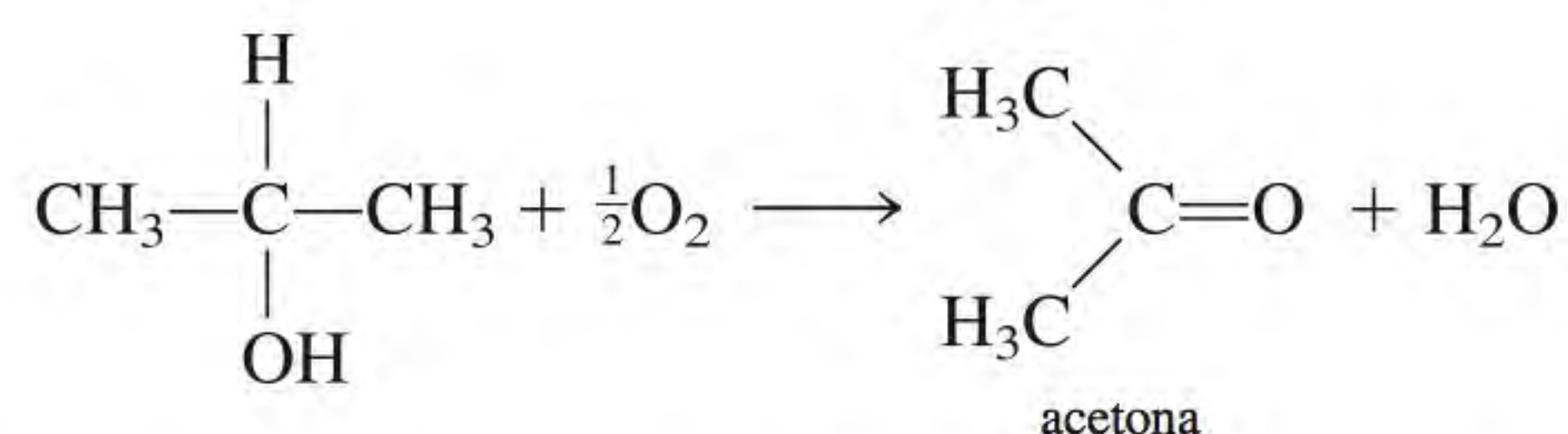
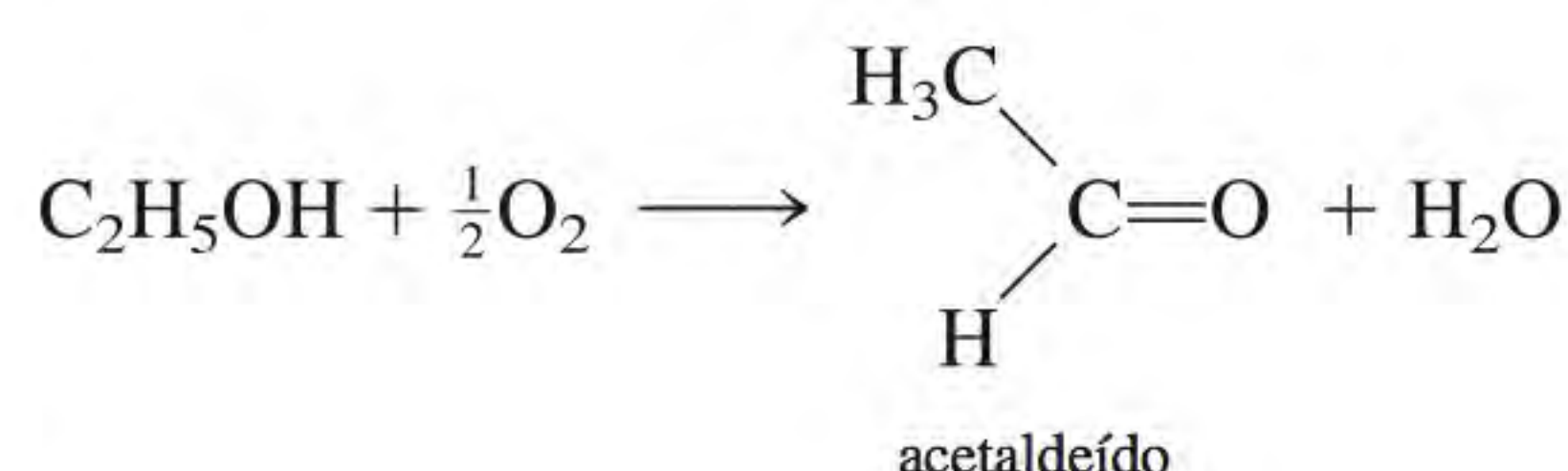
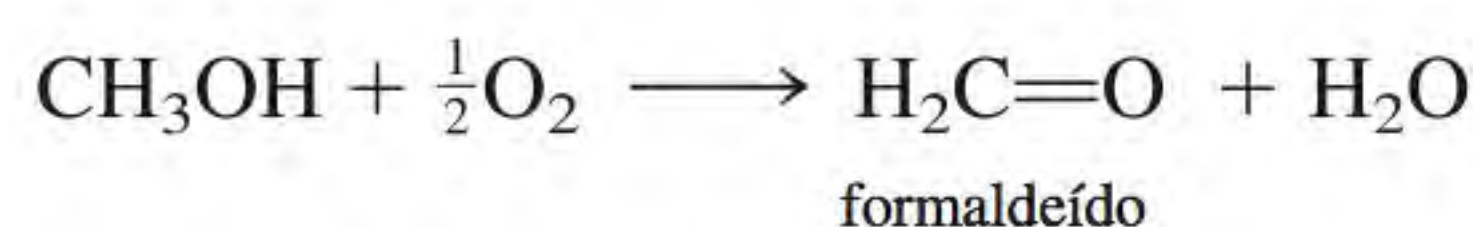
## Aldeídos e cetonas

Em condições brandas de oxidação, é possível converter álcoois em aldeídos ou cetonas:

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{formaldeído}}{H_2C{=}O} + H_2O$$

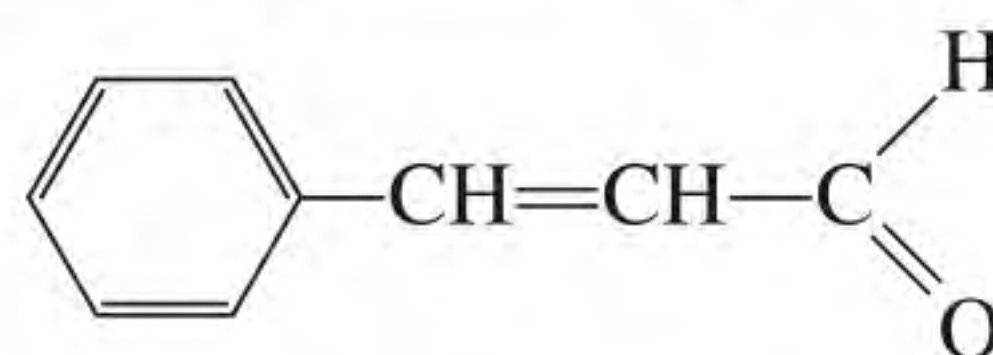
$$C_2H_5OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acetaldeído}}{(H_3C)(H)C{=}O} + H_2O$$

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acetona}}{(H_3C)_2C{=}O} + H_2O$$

CH$_3$CHO

O grupo funcional nestes compostos é o *grupo carbonila*, $>C{=}O$. Em um ***aldeído*** *há pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono do grupo carbonila*. Em uma ***cetona***, *o átomo de carbono do grupo carbonila está ligado a dois grupos derivado de hidrocarbonetos*.

O aldeído mais simples, o formaldeído ($CH_2{=}O$), tem tendência a *polimerizar*, isto é, as moléculas individuais juntam-se para formar um composto de elevada massa molar. Esta reação libera muito calor e muitas vezes é explosiva, por isso, o formaldeído em geral é preparado e armazenado em solução aquosa (para reduzir a concentração). Este líquido, de cheiro bastante desagradável, é usado como matéria-prima na indústria de polímeros (ver Capítulo 25) e no laboratório para conservar exemplares de animais mortos. Curiosamente, os aldeídos de massa molar mais elevada, como o aldeído cinâmico,

O aldeído cinâmico dá à canela o seu aroma característico.

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(H){=}O$$

têm aromas agradáveis e são usados na indústria de perfumes.

Em geral, as cetonas são menos reativas do que os aldeídos. A cetona mais simples é a acetona, um líquido de cheiro agradável, usado principalmente como solvente orgânico e removedor de esmaltes das unhas.

## Ácidos carboxílicos

Em condições apropriadas, tanto os aldeídos como as cetonas podem ser oxidados a ***ácidos carboxílicos***, *ácidos que contêm o grupo carboxila, —COOH*:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$
$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

CH$_3$COOH

Ácido fórmico — Ácido acético — Ácido butírico — Ácido benzóico

Glicina — Ácido oxálico — Ácido cítrico

**Figura 24.9** Alguns ácidos carboxílicos comuns. Repare que todos contêm o grupo COOH. (A glicina é um dos aminoácidos encontrados nas proteínas.)

Estas reações ocorrem tão facilmente que o vinho tem de ser protegido do oxigênio atmosférico enquanto está armazenado. Caso contrário, ele logo se transforma em vinagre devido à formação de ácido acético. A Figura 24.9 mostra a estrutura de alguns ácidos carboxílicos comuns.

**A oxidação do etanol a ácido acético no vinho é catalisada por enzimas.**

Os ácidos carboxílicos estão amplamente distribuídos na natureza; encontram-se tanto no reino animal como no vegetal. Todas as proteínas são formadas por aminoácidos, uma variedade especial de ácido carboxílico que contém, na mesma molécula, um grupo amino ($—NH_2$) e um grupo carboxila ($—COOH$).

Ao contrário dos ácidos inorgânicos $HCl$, $HNO_3$ e $H_2SO_4$, os ácidos carboxílicos são em geral fracos, reagindo com os álcoois para formar ésteres, que são compostos de aroma agradável:

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{HOCH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{acetato de etila}}{CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—CH_2CH_3} + H_2O$$

**Esta é uma reação de condensação.**

Outras reações comuns dos ácidos carboxílicos são a neutralização

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

e a formação de haletos de acila, como o cloreto de etila

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\substack{\text{cloreto}\\\text{de etila}}}{CH_3COCl} + HCl + \underset{\substack{\text{cloreto}\\\text{de fosforila}}}{POCl_3}$$

Os cloretos de acila são compostos reativos utilizados como intermediários na preparação de muitos outros compostos orgânicos. Eles se hidrolisam da mesma forma que muitos haletos não metálicos, como o $SiCl_4$:

$$CH_3COCl(l) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(aq) + HCl(g)$$
$$SiCl_4(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido silícico}}{H_2SiO_3(s)} + 4HCl(g)$$

## Ésteres

Os ***ésteres*** *têm a fórmula geral R′COOR, onde R′ pode ser H ou um grupo hidrocarboneto e R é um grupo hidrocarboneto.* Os ésteres são utilizados na fabricação de perfumes e na indústria alimentícia como aromatizantes. O cheiro e o sabor característicos de muitos frutos devem-se à presença de pequenas quantidades de ésteres. Por exemplo, as bananas contêm acetato de 3-metilbutila, [$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$], as laranjas contêm acetato de octila ($CH_3COO-CHCH_3C_6H_{13}$) e as maçãs contêm butirato de metila ($CH_3CH_2CH_2COOCH_3$).

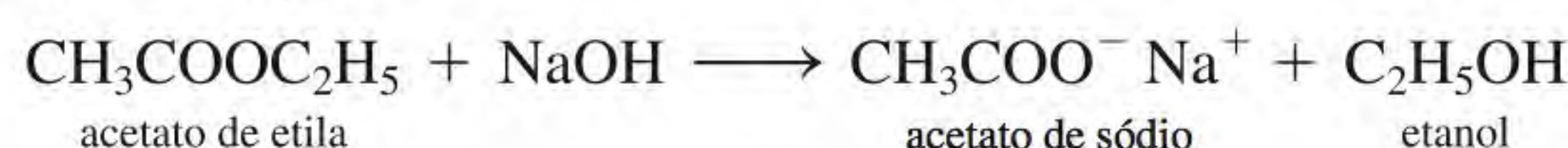
O cheiro de muitas frutas se deve principalmente aos ésteres que elas contêm.

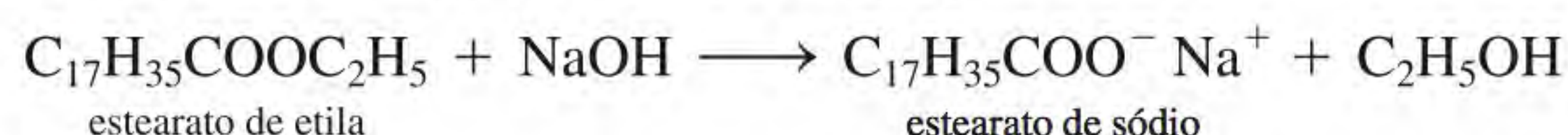
O grupo funcional dos ésteres é o grupo —COOR. Na presença de um catalisador ácido, como HCl, os ésteres sofrem hidrólise, formando um ácido carboxílico e um álcool. Por exemplo, em solução ácida, o acetato de etila hidrolisa-se da seguinte forma:

$$\underset{\text{acetato de etila}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Contudo, esta reação não é completa porque a reação inversa, isto é, a formação de um éster a partir de um álcool e de um ácido, também ocorre em uma extensão apreciável. Por outro lado, quando se usa uma solução de NaOH na hidrólise, o acetato de sódio não reage com o etanol e, por isso, esta reação da esquerda para a direita é completa:

$$\underset{\text{acetato de etila}}{CH_3COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{acetato de sódio}}{CH_3COO^- Na^+} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

O modo de atuação do sabão é discutido na página 550.

Por esta razão, a hidrólise dos ésteres é feita geralmente em meio básico. Repare que o NaOH não atua como catalisador; pelo contrário, ele é consumido na reação. Originalmente, utilizou-se o termo ***saponificação*** (que significa produção de sabão) para designar a hidrólise alcalina de ésteres de ácidos graxos para formar moléculas de sabão (estearato de sódio):

$$\underset{\text{estearato de etila}}{C_{17}H_{35}COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{estearato de sódio}}{C_{17}H_{35}COO^- Na^+} + C_2H_5OH$$

Hoje, saponificação tornou-se um *termo geral para designar a hidrólise alcalina de qualquer tipo de éster*.

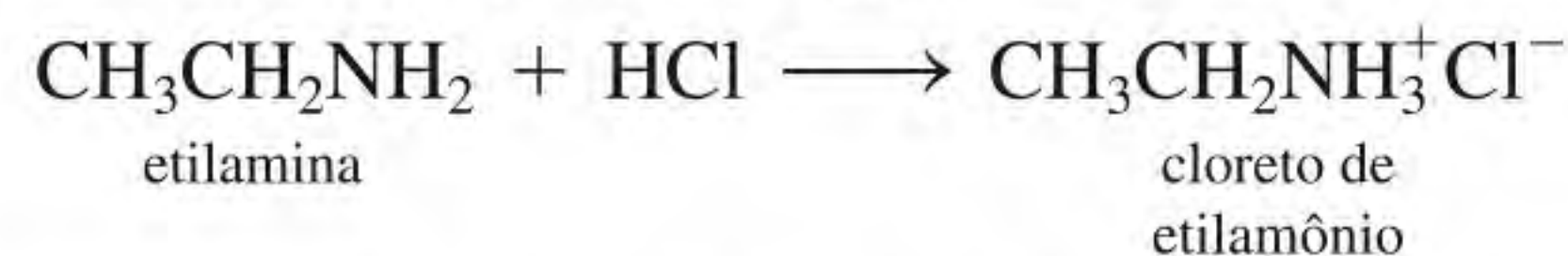
## Aminas

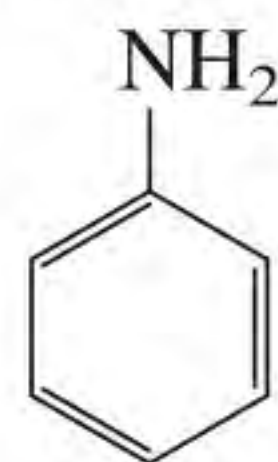
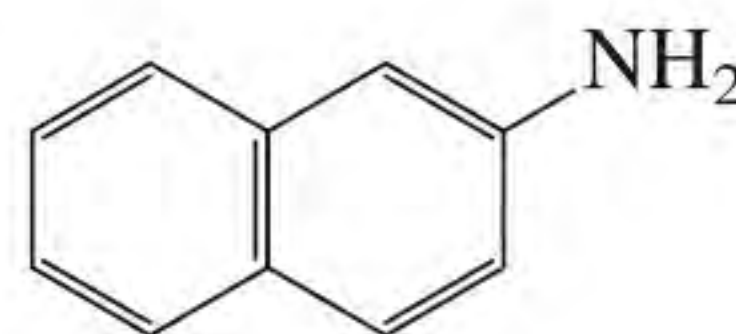
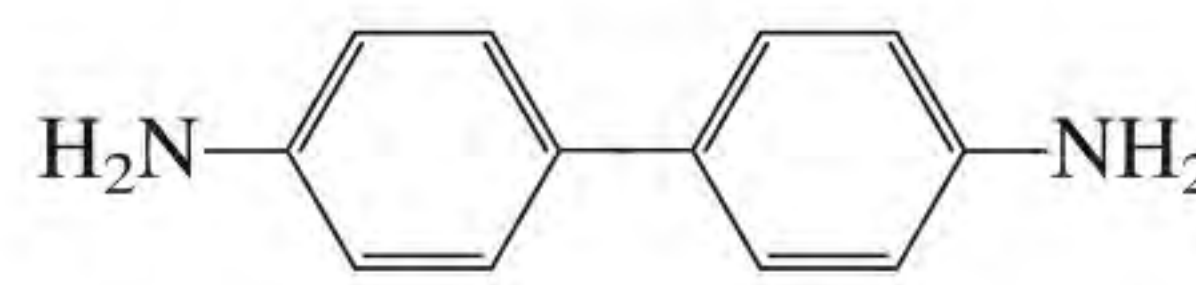
As ***aminas*** *são bases orgânicas de fórmula geral $R_3N$, onde R pode ser H ou um grupo hidrocarboneto*. Assim como a amônia, a reação de aminas com a água é

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

onde R representa um grupo hidrocarboneto (alquila ou arila). Como todas as bases, as aminas formam sais quando reagem com ácidos:

$$\underset{\text{etilamina}}{CH_3CH_2NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{cloreto de etilamônio}}{CH_3CH_2NH_3^+Cl^-}$$

$CH_3NH_2$

Estes sais são geralmente sólidos incolores e inodoros.

As aminas aromáticas são utilizadas principalmente na fabricação de corantes. A anilina, a amina aromática mais simples, é um composto tóxico; algumas outras aminas aromáticas, como a 2-naftilamina e a benzidina, são fortes agentes cancerígenos:

$NH_2$ anilina — $NH_2$ 2-naftilamina — $H_2N$—⟨⟩—⟨⟩—$NH_2$ benzidina

## Resumo de grupos funcionais

A Tabela 24.4 resume os grupos funcionais mais comuns, incluindo os grupos C═C e C≡C. Os compostos orgânicos comumente contêm mais de um grupo funcional. Em geral a reatividade de um composto é determinada pelo número e tipo dos seus grupos funcionais.

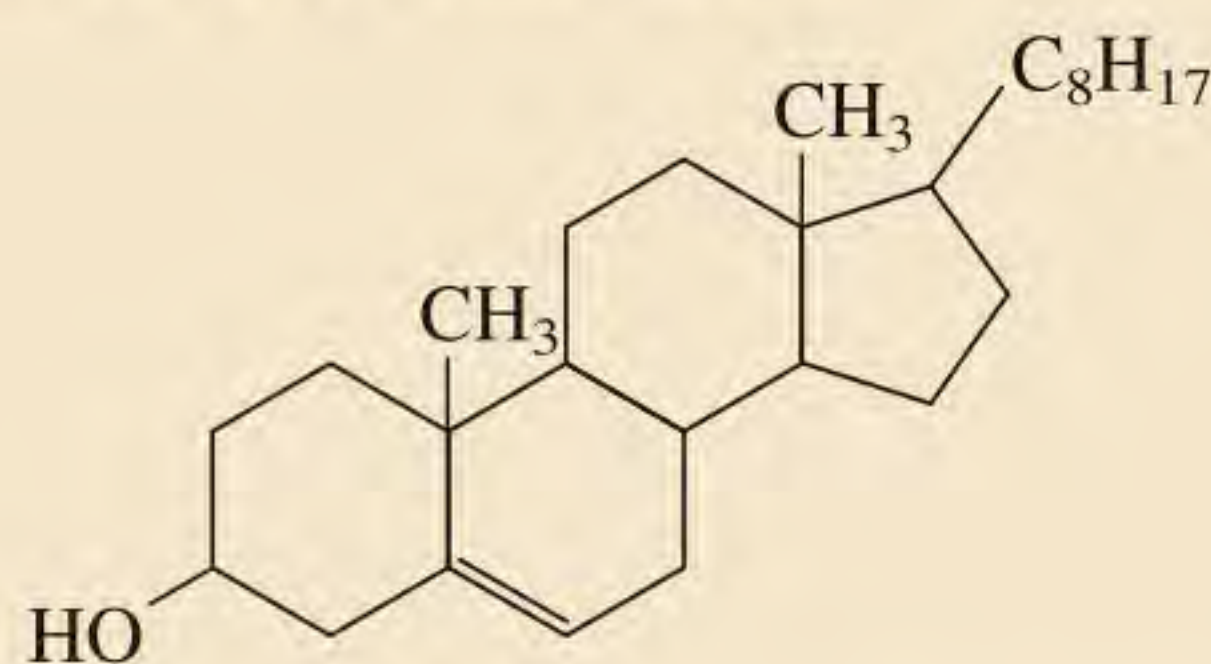
O Exemplo 24.5 mostra como prever reações tendo em conta os grupos funcionais.

**Tabela 24.4** Grupos funcionais importantes e suas reações

| Grupo funcional | Nome | Reações típicas |
|---|---|---|
| $>C=C<$ | Ligação dupla carbono-carbono | Reações de adição com halogênios, haletos de hidrogênio e água; hidrogenação para dar alcenos |
| $—C\equiv C—$ | Ligação tripla carbono-carbono | Reações de adição com halogênios, haletos de hidrogênio; hidrogenação para dar alcenos e alcinos |
| $—\ddot{X}:$ (X = F, Cl, Br, I) | Halogênio | Reações de substituição $CH_3CH_2Br + KI \longrightarrow CH_3CH_2I + KBr$ |
| $—\ddot{O}—H$ | Hidroxila | Esterificação (formação de um éster) com ácidos carboxílicos; oxidação a aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos |
| $>C=\ddot{O}$ | Carbonila | Redução a álcoois; oxidação de aldeídos para dar ácidos carboxílicos |
| $—C(=O)—\ddot{O}—H$ | Carboxila | Esterificação com álcoois; reação com pentacloreto de fósforo para dar cloretos ácidos |
| $—C(=O)—\ddot{O}—R$ (R = hidrocarboneto) | Éster | Hidrólise para dar ácidos e álcoois |
| $—\ddot{N}(R)R$ (R = H ou hidrocarboneto) | Amina | Formação de sais de amônio com ácidos |

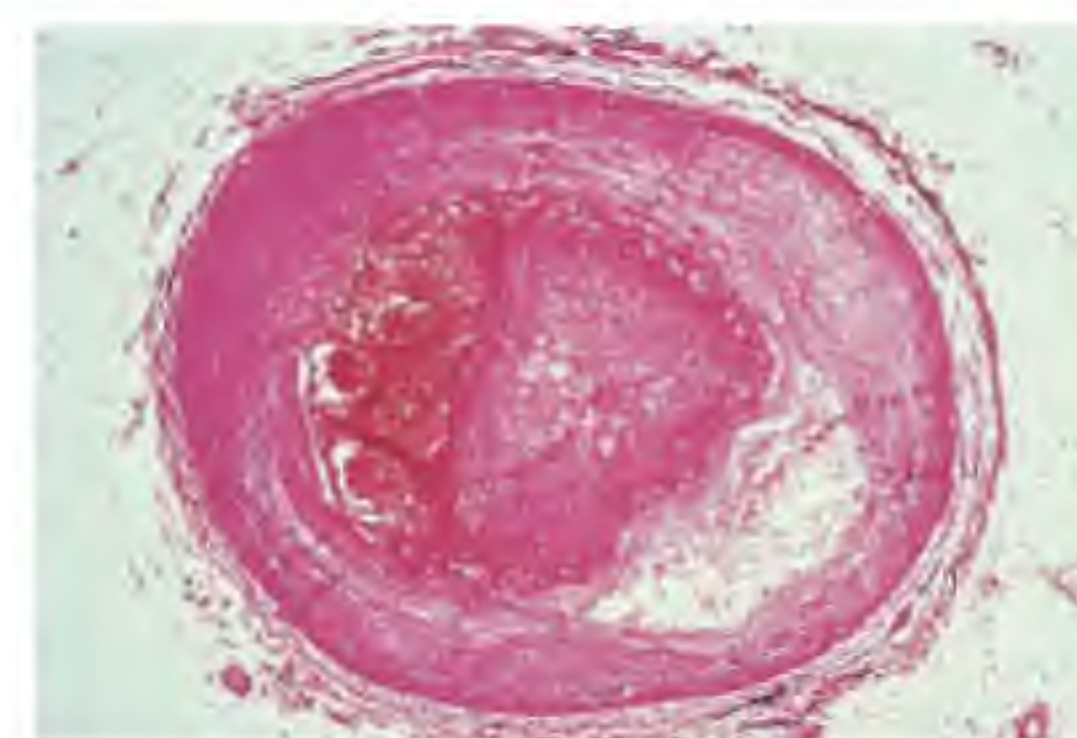
## Exemplo 24.5

O colesterol é o principal componente do cálculo biliar e crê-se que seu nível no sangue seja um fator que contribui para certos tipos de doenças cardíacas. Com base na estrutura do composto, preveja o resultado da sua reação com (a) $Br_2$, (b) $H_2$ (na presença de um catalisador de Pt), (c) $CH_3COOH$.

$CH_3$ $C_8H_{17}$ $CH_3$ HO

***Estratégia*** Para prever o tipo de reações que uma molécula pode sofrer, primeiro devemos identificar os grupos funcionais presentes (ver Tabela 24.4).

***Resolução*** Há dois grupos funcionais no colesterol: o grupo hidroxila e a dupla ligação carbono-carbono.

(a) A reação do colesterol com bromo resulta na adição deste à dupla ligação carbono-carbono que se torna uma ligação simples.

(*Continua*)

Uma artéria quase bloqueada pelo colesterol.

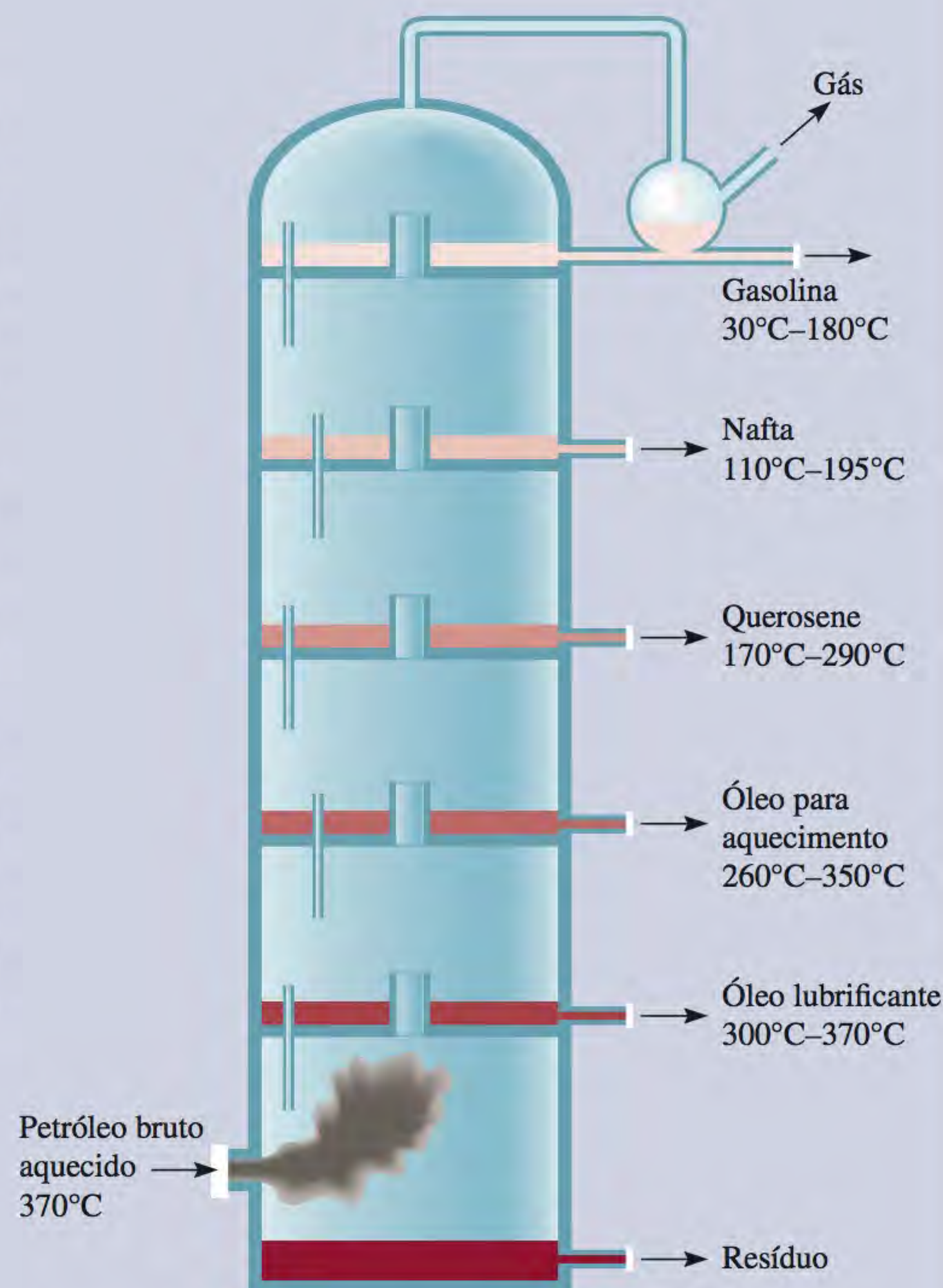
QUÍMICA EM AÇÃO

## A indústria do petróleo

Estima-se que, em 2010, cerca de 40% das necessidades energéticas dos Estados Unidos tenham sido satisfeitas utilizando petróleo como fonte de energia. As outras formas de energia utilizadas foram: gás natural (25%), carvão (23%), energia hidrelétrica (4%), energia nuclear (8%) e outras fontes (0,5%). Além de energia, do petróleo também se obtêm numerosos compostos orgânicos para a fabricação de medicamentos, vestuário e muitos outros produtos.

Antes do refino, o petróleo é um líquido viscoso, castanho-escuro, designado por petróleo bruto; é uma mistura complexa de alcanos, alcenos, cicloalcanos e compostos aromáticos, formada na crosta terrestre ao longo de milhões de anos pela decomposição bacteriana anaeróbica de matéria vegetal e animal.

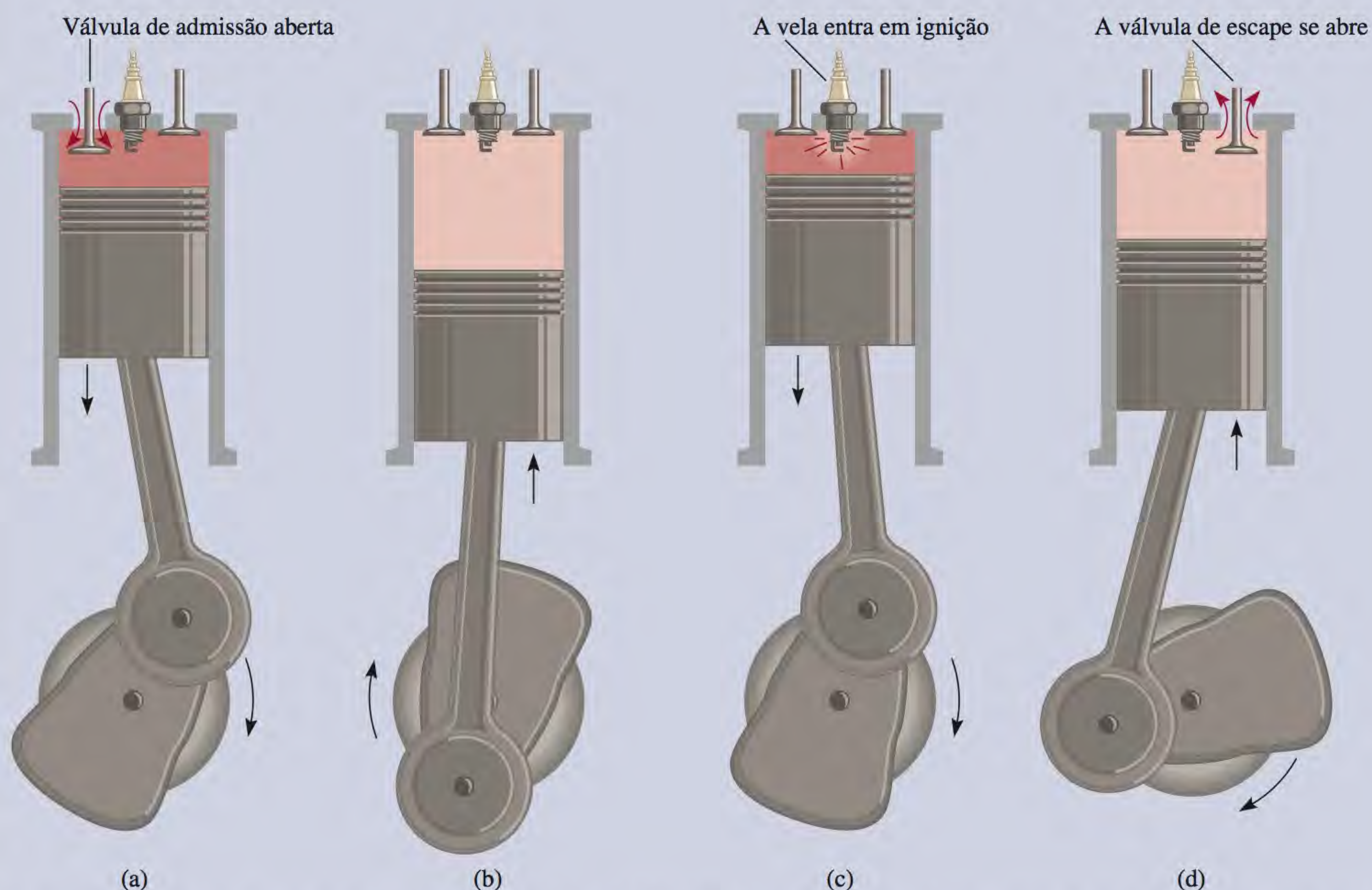
Os depósitos de petróleo estão disseminados por todo o mundo, embora os principais se encontrem na América do Norte, no México, na Rússia, na China, na Venezuela e, como é do conhecimento de todos, no Oriente Médio. A composição do petróleo varia com a sua localização. Nos Estados Unidos, por exemplo, o petróleo bruto da Pensilvânia é constituído principalmente por hidrocarbonetos alifáticos, enquanto o das regiões ocidentais é de natureza aromática.

Gás
Gasolina 30°C–180°C
Nafta 110°C–195°C
Querosene 170°C–290°C
Óleo para aquecimento 260°C–350°C
Óleo lubrificante 300°C–370°C
Petróleo bruto aquecido 370°C
Resíduo

Coluna de destilação fracionada para separar os componentes do petróleo bruto. À medida que o vapor quente sobe, ele se condensa e os vários componentes do petróleo bruto são separados de acordo com os seus pontos de ebulição, sendo retirados conforme mostra a figura.

Petróleo bruto.

### Principais frações do petróleo

| Fração | Átomos de carbono* | Intervalos de pontos de ebulição | Aplicações |
|---|---|---|---|
| Gás natural | $C_1-C_4$ | −161 a 20 | Combustível e gás doméstico |
| Éter de petróleo | $C_5-C_6$ | 30-60 | Solvente para compostos orgânicos |
| Ligroína | $C_7$ | 20-135 | Solvente para compostos orgânicos |
| Gasolina | $C_6-C_{12}$ | 30-180 | Combustível para automóveis |
| Querosene | $C_{11}-C_{16}$ | 170-290 | Combustível para foguetes e motores a jato e aquecimento doméstico |
| Óleo combustível | $C_{14}-C_{18}$ | 260-350 | Aquecimento doméstico e produção de eletricidade |
| Óleo lubrificante | $C_{15}-C_{24}$ | 300-370 | Lubrificantes para motores e máquinas. |

* As entradas nesta coluna indicam o número de átomos de carbono nos compostos envolvidos. Por exemplo $C_1-C_4$ indica que no gás natural os componentes contêm de 1 a 4 átomos de carbono, etc.

Os quatro tempos de um motor de combustão interna. Este é o tipo de motor usado em praticamente todos os automóveis, sendo chamado tecnicamente de "motor de ciclo Otto de quatro tempos". (a) A válvula de admissão abre para deixar a mistura gasolina-ar entrar. (b) Durante a compressão, as duas válvulas estão fechadas. (c) A vela entra em ignição e o êmbolo é empurrado para baixo. (d) Finalmente, à medida que o êmbolo é empurrado para baixo, a válvula de escape abre para liberar os gases de escape.

Embora o petróleo bruto contenha de fato milhares de hidrocarbonetos, podemos classificar os seus componentes de acordo com a gama dos seus pontos de ebulição. Estes hidrocarbonetos podem ser separados por destilação fracionada com base nas suas massas molares. O aquecimento do petróleo bruto até 400°C converte o líquido viscoso em um vapor quente e fluido. É nesta forma que ele entra na torre de fracionamento. Ali, o vapor sobe e condensa nos vários pratos coletores, de acordo com as temperaturas às quais os vários componentes do vapor liquefazem. Alguns gases são expelidos pelo topo da coluna e o óleo residual, que não vaporizou, é recolhido pelo fundo.

A gasolina, provavelmente o produto petrolífero mais conhecido, é uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, que contém principalmente alcanos, cicloalcanos e alguns hidrocarbonetos aromáticos. Alguns destes compostos são mais adequados como combustível para um motor de automóvel do que outros, e ali surge o problema relacionado ao tratamento e refino adicionais da gasolina.

A maioria dos automóveis usa um motor de *ciclo Otto de quatro tempos*. Uma preocupação de ordem técnica nestes motores é o controle da queima da mistura gasolina-ar dentro de cada cilindro, de modo a obter uma expansão suave da mistura gasosa. Se a mistura queima depressa demais, o êmbolo recebe um violento esticão em vez de um impulso forte mas suave. Como consequência, produz-se um som de batimento ou detonação e há uma diminuição na eficiência de conversão da energia de combustão em energia mecânica. Assim, os hidrocarbonetos de cadeia linear têm maior tendência para detonar, enquanto os hidrocarbonetos de cadeia ramificada e os aromáticos produzem o desejado impulso suave.

As gasolinas são normalmente classificadas de acordo com o *número de octanas*, que é uma medida da tendência para detonar. Nesta escala, considera-se arbitrariamente que um composto em $C_8$ ramificado, o 2,2,4-trimetilpentano ou iso-octano, tem um número de octanas igual a 100 e que o *n*-heptano, um composto de cadeia linear, tem zero. Quanto

(*Continua*)

(*Continuação*)

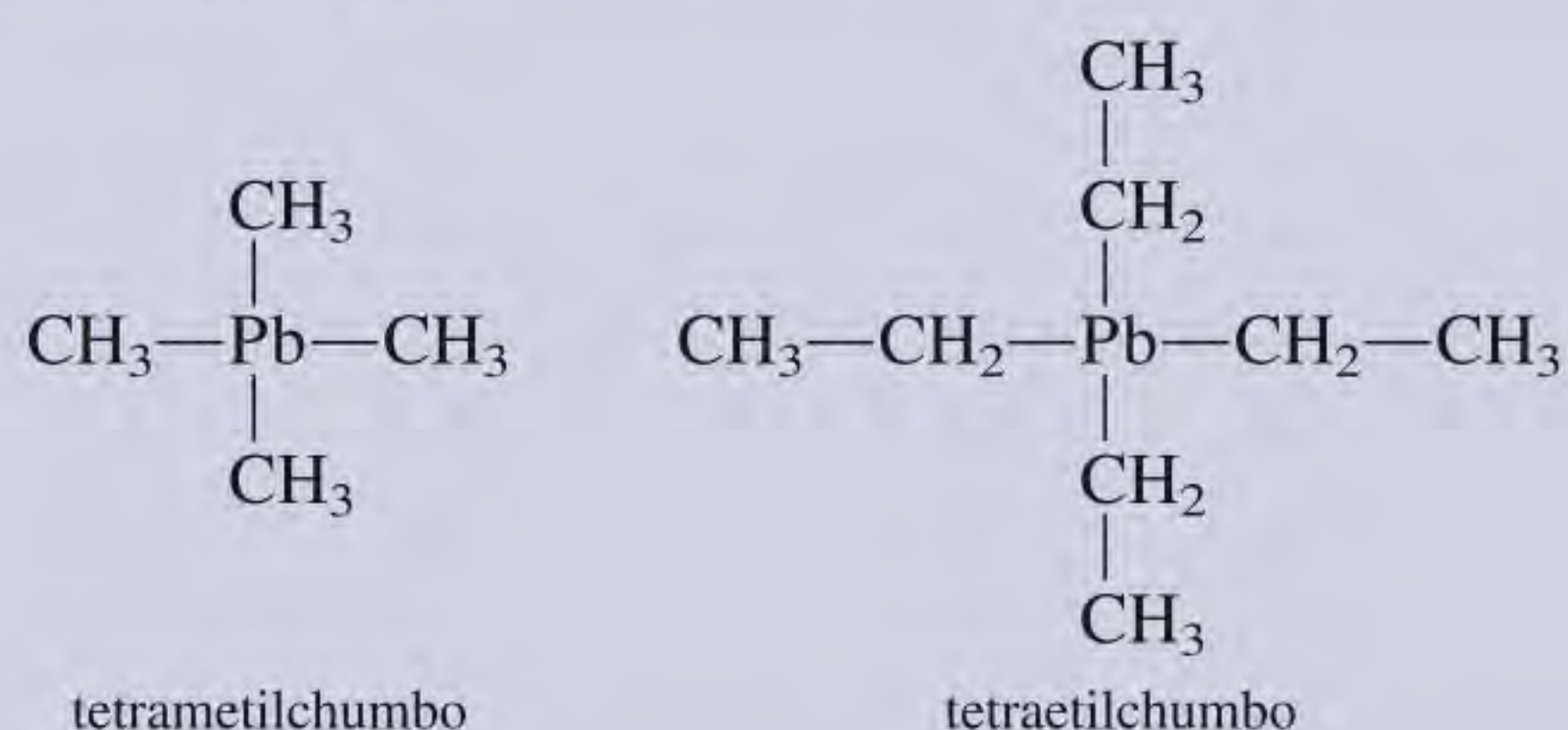
maior o número de octanas do hidrocarboneto, melhor o seu comportamento no motor de combustão interna. Os hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno e o tolueno, têm números de octanas elevados (106 e 120, respectivamente), o mesmo acontecendo com os hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada.

O índice de octanas dos hidrocarbonetos pode ser melhorado com a adição de pequenas quantidades de compostos chamados *agentes antidetonantes*. Os agentes antidetonantes mais utilizados são:

$$CH_3-Pb(CH_3)_2-CH_3$$

tetrametilchumbo

$$CH_3-CH_2-Pb(CH_2CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

tetraetilchumbo

A adição de 2 a 4 g de qualquer um destes compostos a 5 L de gasolina aumenta o número de octanas em 10 ou mais. Contudo, o chumbo é um metal muito tóxico, e a constante descarga para a atmosfera dos gases de escape dos automóveis tornou-se um sério problema ambiental. Os regulamentos federais nos Estados Unidos exigem que todos os automóveis fabricados depois de 1974 usem gasolina sem chumbo. Outra razão para proibir o chumbo na gasolina é o envenenamento dos conversores catalíticos que equipam os últimos modelos de automóveis. Para minimizar a detonação, a gasolina sem chumbo contém metil-*tert*-butiléter (MTBE), que também aumenta o conteúdo de oxigênio da gasolina, facilitando a combustão. Infelizmente, no final dos anos 1990, encontrou-se MTBE em reservas de abastecimento de água para consumo humano, devido principalmente a vazamentos em tanques de armazenamento de gasolina. Esta substância dá à água um cheiro e sabor desagradáveis e é possivelmente um agente cancerígeno. Neste momento, alguns Estados americanos começam a planejar a proibição do uso de MTBE na gasolina, embora ainda não se tenha encontrado um substituto adequado.

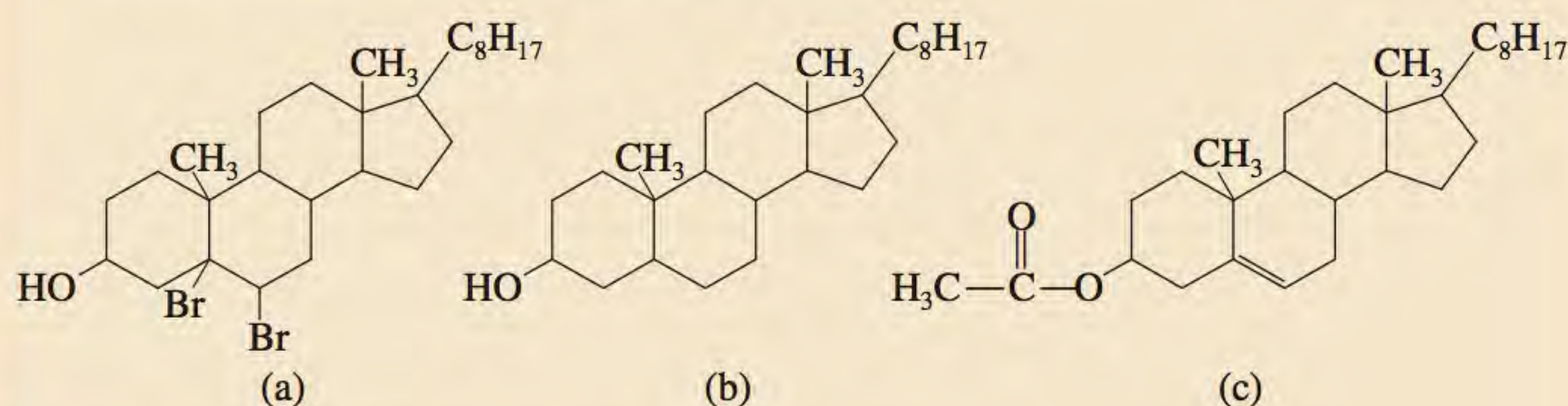
(*Continuação*)

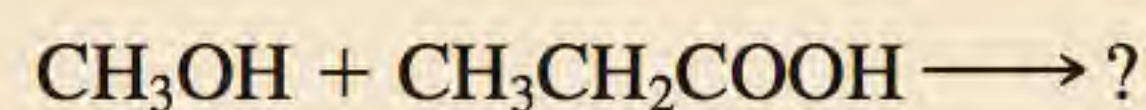
(b) Esta é uma reação de hidrogenação. Mais uma vez, a ligação dupla carbono--carbono é convertida em uma ligação simples.

(c) O ácido reage com o grupo hidroxila para formar um éster e água. A Figura 24.10 mostra os produtos destas reações.

$CH_3$ $C_8H_{17}$ $CH_3$ HO Br Br (a) — $CH_3$ $C_8H_{17}$ $CH_3$ HO (b) — $CH_3$ $C_8H_{17}$ $CH_3$ $H_3C-C(=O)-O$ (c)

**Figura 24.10** Produtos formados pela reação do colesterol com (a) bromo, (b) hidrogênio e (c) ácido acético.

Problema semelhante 24.41.

***Exercício*** Quais são os produtos da seguinte reação:

$$CH_3OH + CH_3CH_2COOH \longrightarrow ?$$

Os principais compostos orgânicos constituintes do petróleo são o tema do texto na página 1050.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Como os átomos de carbono podem se ligar a outros átomos de carbono em cadeias lineares ou ramificadas, o carbono pode formar mais compostos do que qualquer outro elemento.
2. Os compostos orgânicos derivam de dois tipos de hidrocarbonetos: alifáticos e aromáticos.
3. O metano, $CH_4$, é o mais simples dos alcanos, uma família de hidrocarbonetos de fórmula geral $C_nH_{2n+2}$. O ciclopropano, $C_3H_6$, é o mais simples dos cicloalcanos, uma família de hidrocarbonetos cujos átomos de carbono formam um anel. Os alcanos e os cicloalcanos são hidrocarbonetos saturados.
4. O etileno, $CH_2{=}CH_2$, é o mais simples dos alcenos ou olefinas, uma classe de hidrocarbonetos que contêm ligações duplas carbono-carbono e que têm fórmula geral $C_nH_{2n}$.
5. O acetileno, $CH{\equiv}CH$, é o mais simples dos alcinos, que são compostos que têm a fórmula geral $C_nH_{2n-2}$ e contêm ligações triplas carbono-carbono.
6. Os compostos que contêm um ou mais anéis aromáticos são designados hidrocarbonetos aromáticos. Estes compostos podem sofrer substituição por halogênios e por grupos alquila.
7. Os grupos funcionais conferem tipos específicos de reatividade química às moléculas. As classes de compostos caracterizadas pelos seus grupos funcionais incluem álcoois, éteres, aldeídos e cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres e aminas.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Classes de compostos orgânicos

***Questões de revisão***

**24.1** Explique por que o carbono pode formar mais compostos do que qualquer outro elemento.

**24.2** Qual é a diferença entre hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos?

### Hidrocarbonetos alifáticos

***Questões de revisão***

**24.3** O que significam "saturado" e "insaturado" quando aplicados a hidrocarbonetos? Dê exemplos de um hidrocarboneto saturado e de um hidrocarboneto insaturado.

**24.4** Indique três fontes de metano.

**24.5** Os alcenos exibem isomeria geométrica porque a rotação em torno da ligação C═C é restrita. Explique.

**24.6** Por que os alcanos e os alcinos, ao contrário dos alcenos, não têm isômeros geométricos?

**24.7** O que é a regra de Markovnikov?

**24.8** Indique as reações características dos alcanos, dos alcenos e dos alcinos.

**24.9** Que fator determina se um átomo de carbono em um composto é quiral?

**24.10** Dê exemplos de um alcano quiral e de outro aquiral.

***Problemas***

**24.11** Desenhe todos os isômeros estruturais possíveis do alcano $C_7H_{16}$.

**24.12** Quantos cloropentanos distintos, $C_5H_{11}Cl$, podem ser produzidos na cloração direta do *n*-pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$? Desenhe a estrutura de cada um deles.

**24.13** Desenhe todos os isômeros possíveis da molécula $C_4H_8$.

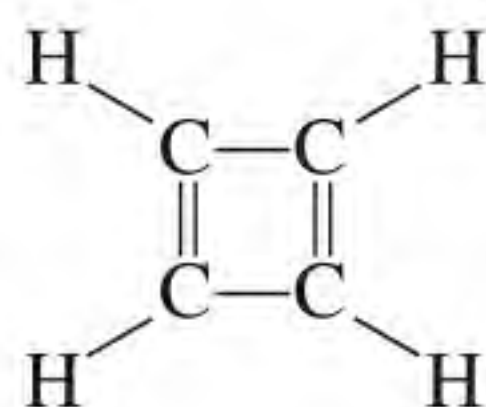
**24.14** Desenhe todos os isômeros possíveis da molécula $C_3H_5Br$.

**24.15** Os isômeros estruturais do pentano, $C_5H_{12}$, têm pontos de ebulição um tanto diferentes (ver Exemplo 24.1). Explique a variação observada nos pontos de ebulição em termos da estrutura desses isômeros.

**24.16** Discuta como você poderia decidir quais dos seguintes compostos são alcanos, cicloalcanos, alcenos ou alcinos, sem desenhar as suas fórmulas: (a) $C_6H_{12}$, (b) $C_4H_6$, (c) $C_5H_{12}$, (d) $C_7H_{14}$, (e) $C_3H_4$.

**24.17** Desenhe as estruturas do *cis*-2-buteno e do *trans*-2-buteno. Qual dos dois compostos tem maior calor de hidrogenação? Explique.

**24.18** Você espera que o ciclobutadieno seja uma molécula estável? Explique.

H C—C H
‖ ‖
H C—C H

**24.19** Quantos isômeros podem ser derivados do etileno se substituirmos dois átomos de hidrogênio por um átomo de flúor e por outro de cloro? Desenhe as suas estruturas e atribua-lhes nomes. Indique quais são isômeros estruturais e quais são isômeros geométricos.

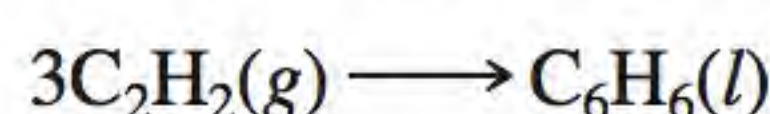
**24.20** Sugira dois testes químicos que permitiriam distinguir entre os dois compostos seguintes:

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

(b) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

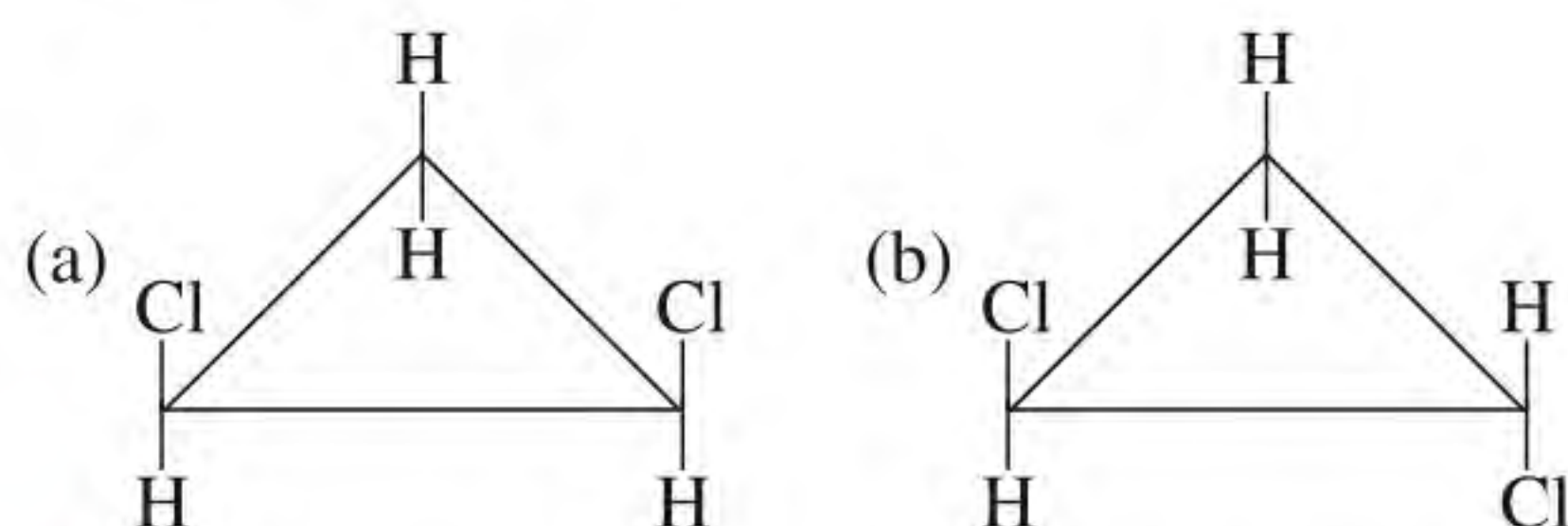
**24.21** O ácido sulfúrico, $H_2SO_4$, adiciona-se à dupla ligação dos alcenos como $H^+$ e $^-OSO_3H$. Quais são os produtos quando o ácido sulfúrico reage com: (a) etileno, (b) propileno.

**24.22** O acetileno é um composto instável e que tem tendência para formar benzeno do seguinte modo:

$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Calcule a variação de entalpia padrão desta reação em kJ por mol a 25°C.

**24.23** Quais são os produtos da reação de adição de HBr a: (a) 1-buteno, (b) 2-buteno.

**24.24** Os isômeros geométricos não são restritos a compostos com ligações C=C. Por exemplo, certos cicloalcanos dissubstituídos podem existir na forma *cis* ou na forma *trans*. Qual das seguintes moléculas é a forma *cis* e qual é a forma *trans*?

(a) H, H, Cl, Cl, H, H (b) H, H, Cl, H, H, Cl

**24.25** Quais dos seguintes aminoácidos são quirais: (a) $CH_3CH(NH_2)COOH$, (b) $CH_2(NH_2)COOH$, (c) $CH_2(OH)CH\ (NH_2)COOH$?

**24.26** Nomeie os seguintes compostos:

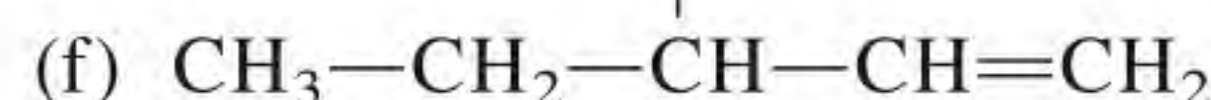
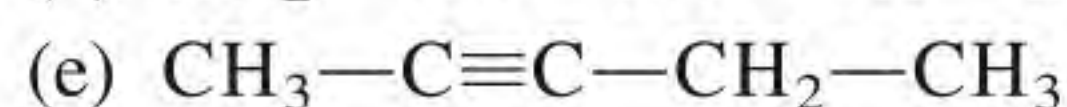
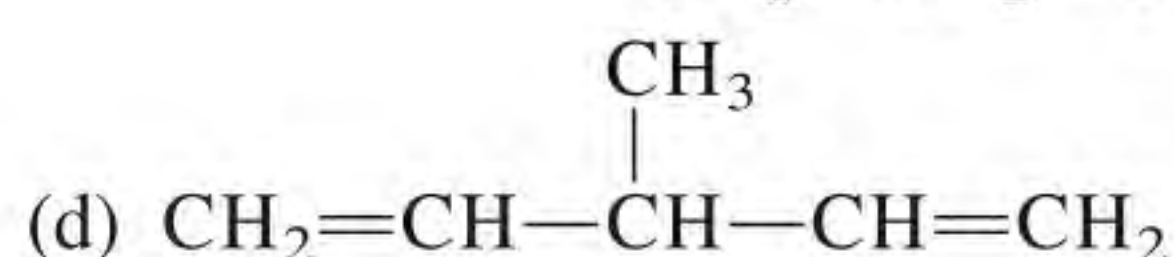
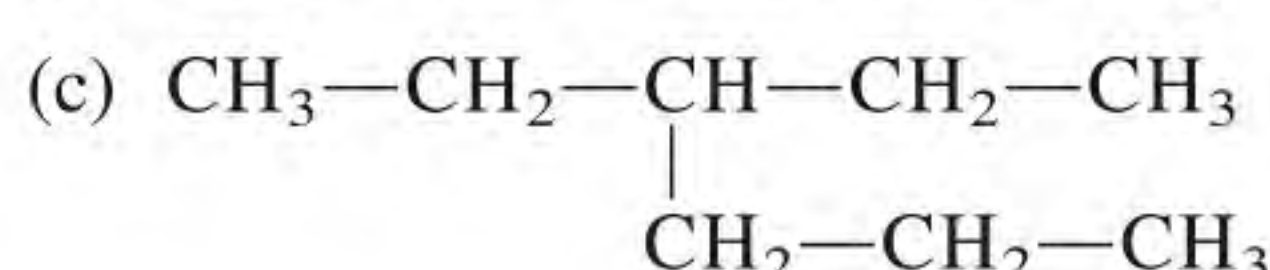
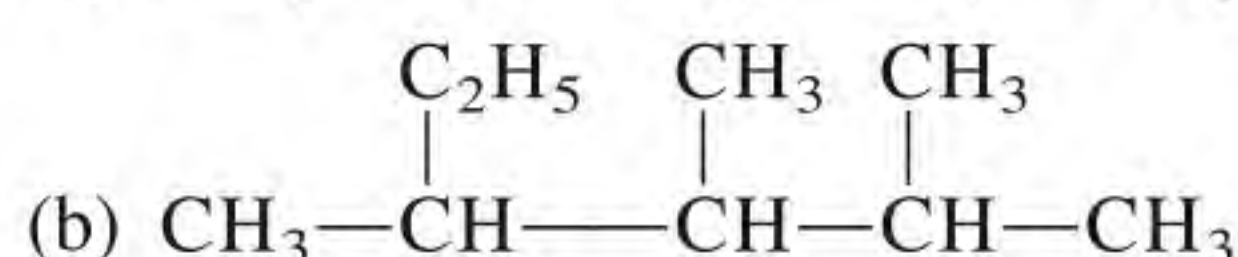
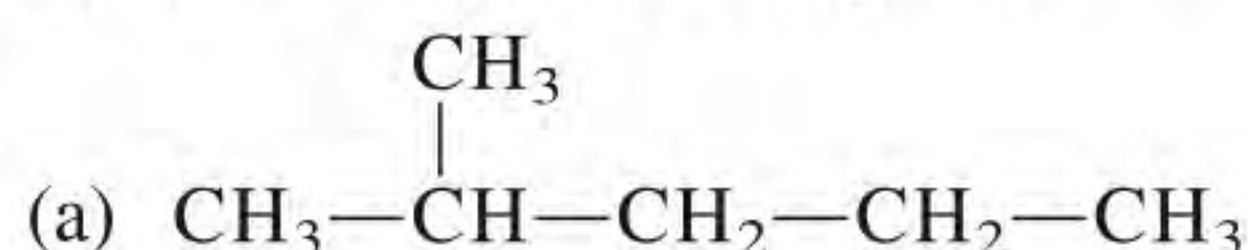
(a) $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

(b) $CH_3{-}CH(C_2H_5){-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH_3$

(c) $CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_2{-}CH_2{-}CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

(d) $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$

(e) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

(f) $CH_3{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH{=}CH_2$

**24.27** Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos orgânicos: (a) 3-metil-hexano, (b) 1,3,5-tricloro-ciclo-hexano, (c) 2,3-dimetilpentano, (d) 2-bromo-4--fenilpentano, (e) 3,4,5,-trimetiloctano.

**24.28** Escreva fórmulas estruturais para os seguintes compostos: (a) *trans*-2-penteno, (b) 2-etil-1-buteno, (c) 4-etil--*trans*-2-heptano, (d) 3-fenilbutino.

## Hidrocarbonetos aromáticos

### *Questões de revisão*

**24.29** Compare a estabilidade do benzeno com a do etileno. Por que, em geral, o etileno sofre reações de adição enquanto o benzeno sofre reações de substituição?

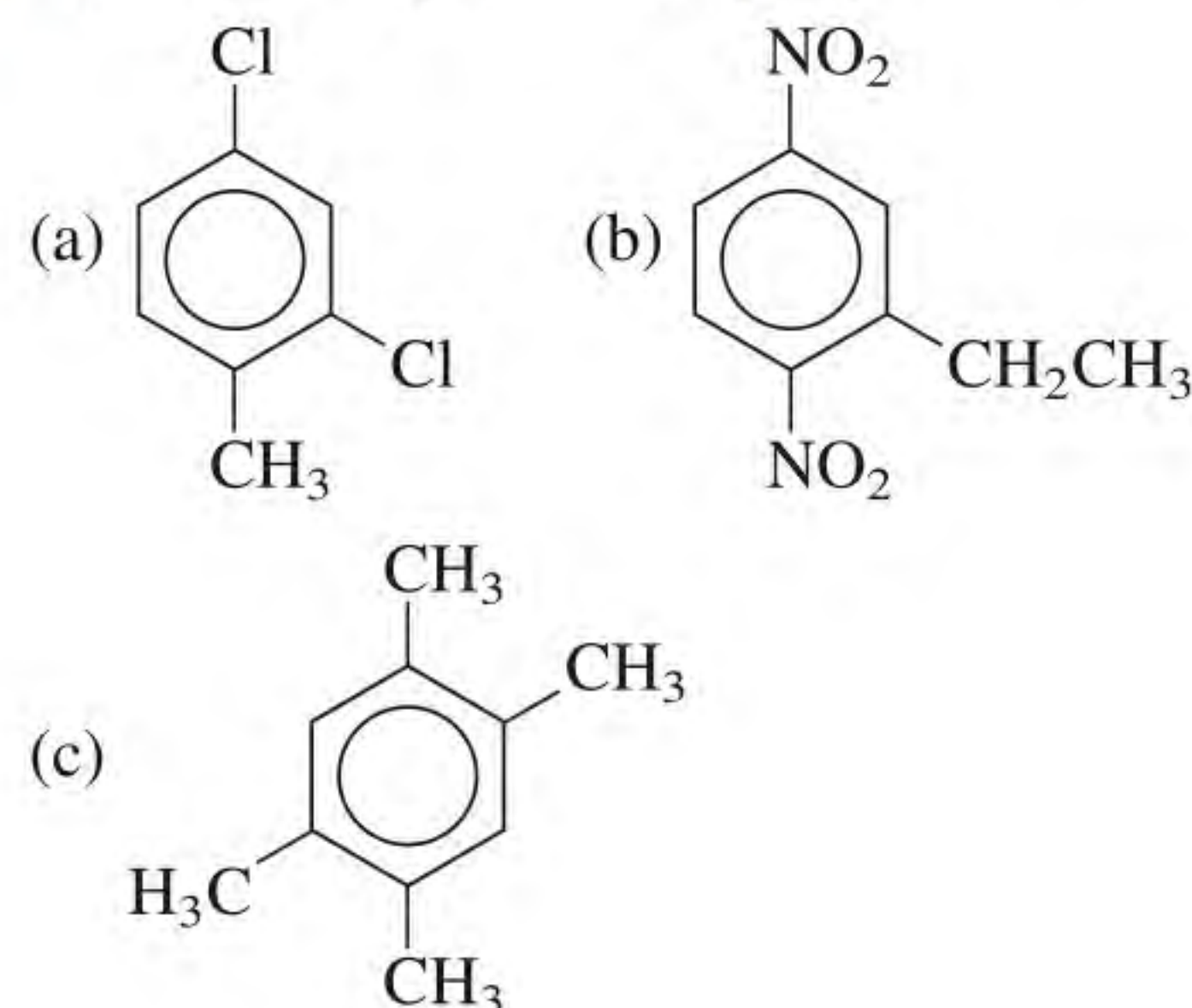
**24.30** As moléculas de benzeno e de ciclo-hexano têm ambas um anel de seis átomos. O benzeno é uma molécula plana, mas o ciclo-hexano não. Explique.

### *Problemas*

**24.31** Escreva as estruturas dos seguintes compostos: (a) 1-bromo-3-metilbenzeno, (b) 1-cloro-2-propilbenzeno, (c) 1,2,4,5-tetrametilbenzeno.

**24.32** Nomeie os seguintes compostos:

(a) Cl, Cl, $CH_3$ (b) $NO_2$, $CH_2CH_3$, $NO_2$

(c) $CH_3$, $CH_3$, $H_3C$, $CH_3$

## Química dos grupos funcionais

### *Questões de revisão*

**24.33** O que são grupos funcionais? Por que é lógico e útil classificar os compostos orgânicos de acordo com os seus grupos funcionais?

**24.34** Desenhe a estrutura de Lewis de cada um dos seguintes grupos funcionais: álcool, éter, aldeído, cetona, ácido carboxílico, éster e amina.

### *Problemas*

**24.35** Desenhe as estruturas das moléculas que têm as seguintes fórmulas: (a) $CH_4O$, (b) $C_2H_6O$, (c) $C_3H_6O_2$, (d) $C_3H_8O$.

**24.36** Classifique cada uma das seguintes moléculas como álcool, aldeído, cetona, ácido carboxílico, amina ou éter:

(a) $CH_3—O—CH_2—CH_3$

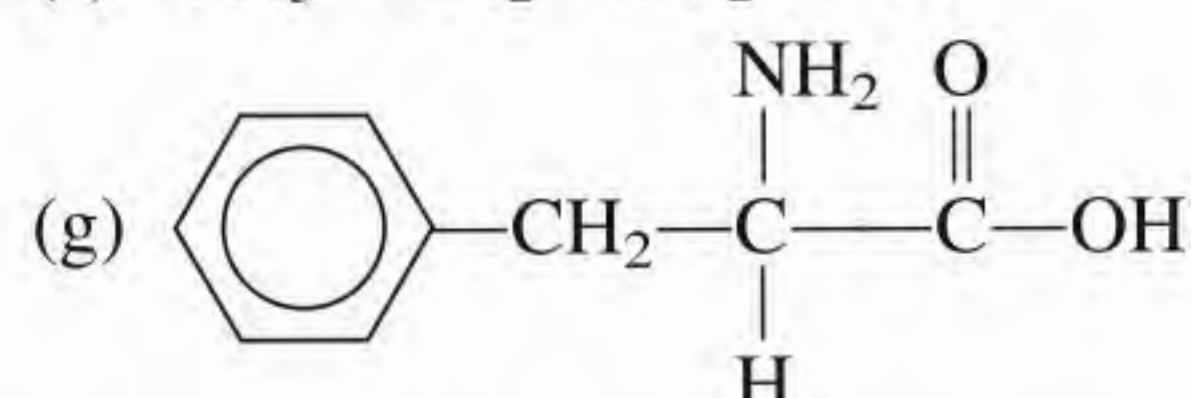
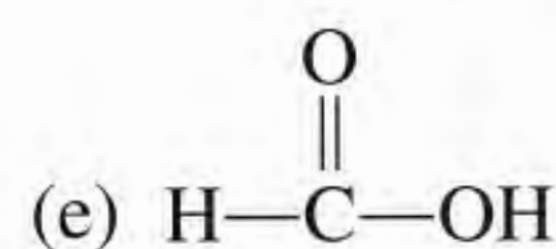
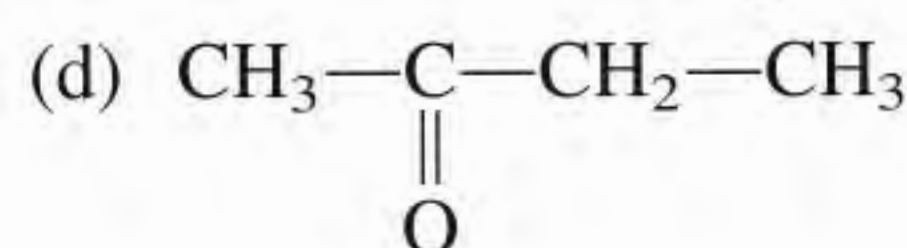
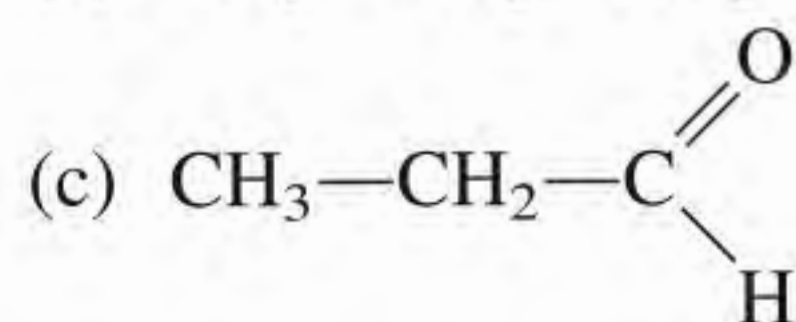
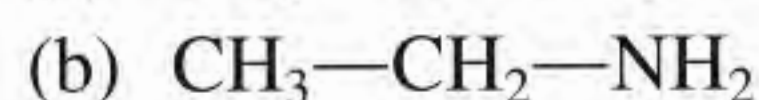
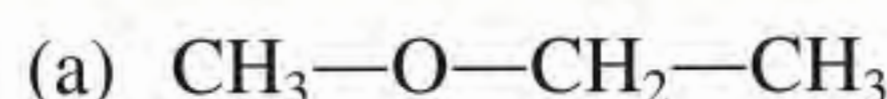
(b) $CH_3—CH_2—NH_2$

(c) $CH_3—CH_2—C(=O)—H$

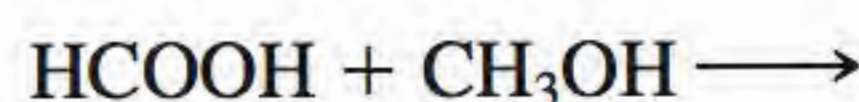
(d) $CH_3—C(=O)—CH_2—CH_3$

(e) $H—C(=O)—OH$

(f) $CH_3—CH_2—CH_2—OH$

(g) $C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)—C(=O)—OH$

**24.37** Os aldeídos são geralmente mais suscetíveis à oxidação pelo ar do que as cetonas. Utilize o acetaldeído e a acetona como exemplos para mostrar que as cetonas são mais resistentes à oxidação do que os aldeídos.

**24.38** Complete a equação seguinte e identifique os produtos:

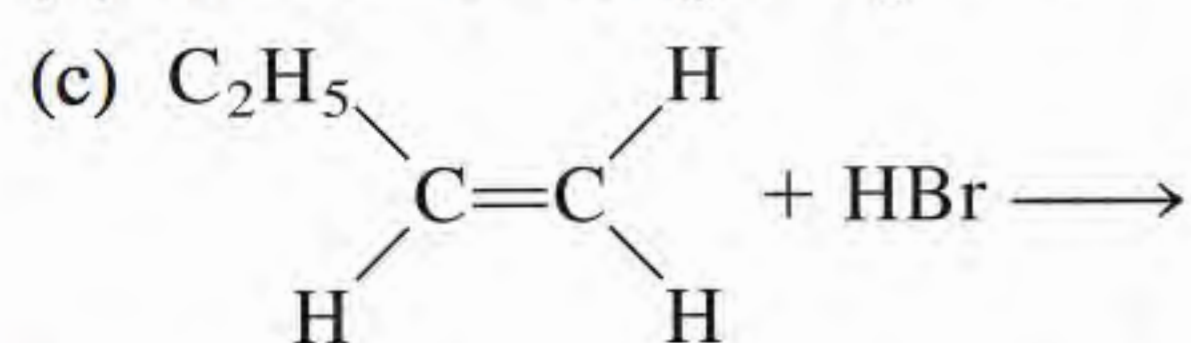
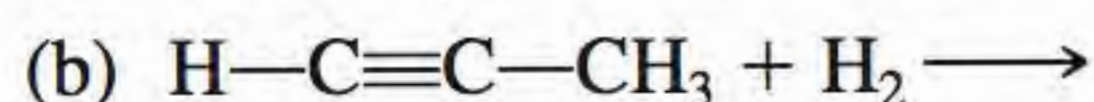
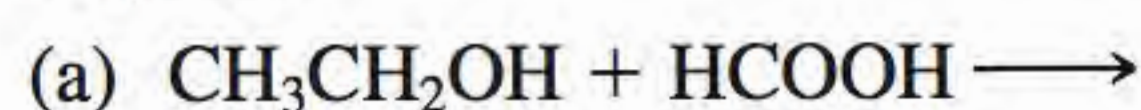
$$HCOOH + CH_3OH \longrightarrow$$

**24.39** Um composto tem a fórmula molecular $C_5H_{12}O$. Após oxidação controlada, ele é convertido em um composto de fórmula empírica $C_5H_{10}O$, que se comporta como uma cetona. Desenhe possíveis estruturas para o composto original e para o produto.

**24.40** Um composto de fórmula molecular $C_4H_{10}O$ não reage com o sódio metálico. Na presença de luz, o composto reage com $Cl_2$ para formar três compostos de fórmula $C_4H_9OCl$. Desenhe a estrutura do composto original que está de acordo com estas informações.

**24.41** Preveja o(s) produto(s) de cada uma das seguintes reações:

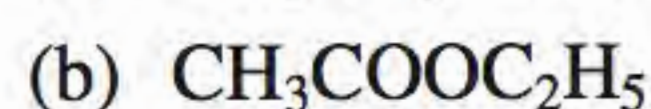
(a) $CH_3CH_2OH + HCOOH \longrightarrow$

(b) $H—C{\equiv}C—CH_3 + H_2 \longrightarrow$

(c) $(C_2H_5)(H)C{=}C(H)(H) + HBr \longrightarrow$

**24.42** Identifique os grupos funcionais nas seguintes moléculas:

(a) $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$

(b) $CH_3COOC_2H_5$

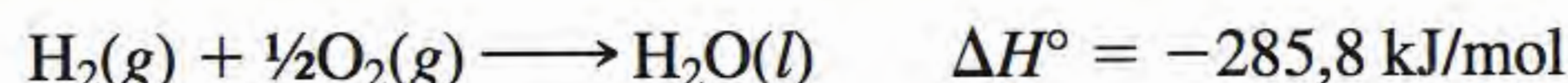
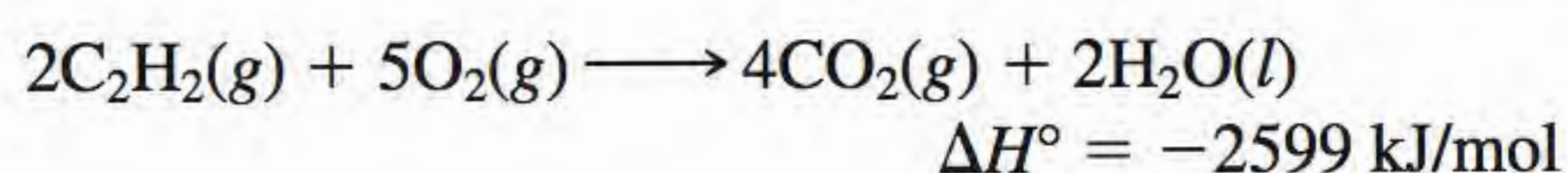
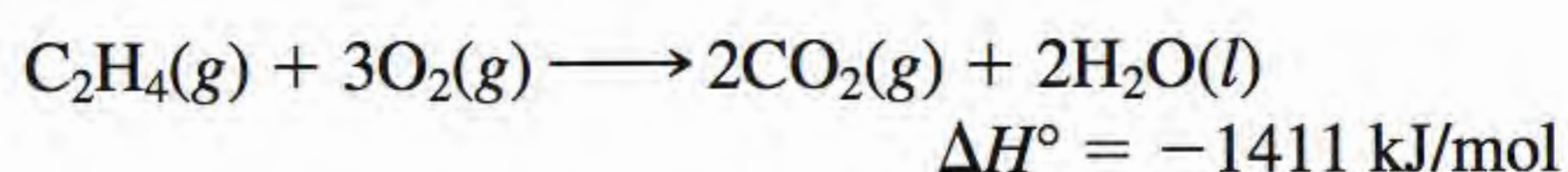
(c) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$

## Problemas adicionais

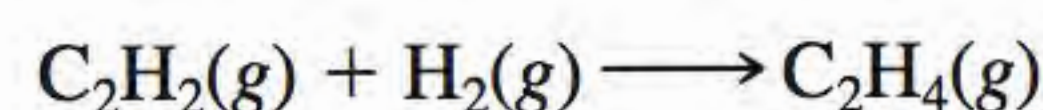
**24.43** Desenhe todos os possíveis isômeros estruturais de fórmula $C_7H_7Cl$. A molécula contém um anel benzênico.

**24.44** Considerando os seguintes dados

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H° = -1411 \text{ kJ/mol}$$

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H° = -2599 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H° = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

calcule o calor de hidrogenação do acetileno:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

**24.45** Diga qual é o membro mais reativo de cada um dos seguintes pares e explique por quê: (a) propano e ciclopropano, (b) etileno e metano, (c) acetaldeído e acetona.

**24.46** Diga qual dos seguintes tipos de compostos pode formar ligações de hidrogênio com moléculas de água: (a) ácidos carboxílicos, (b) alcenos, (c) éteres, (d) aldeídos, (e) alcanos, (f) aminas.

**24.47** Um composto orgânico contém, em massa, 37,5% de carbono, 3,2% de hidrogênio e 59,3% de flúor. Os resultados seguintes de pressão e volume foram obtidos para 1,00 g desta substância a 90°C:

| ***P* (atm)** | ***V* (L)** |
|---|---|
| 2,00 | 0,332 |
| 1,50 | 0,409 |
| 1,00 | 0,564 |
| 0,50 | 1,028 |

Sabe-se que a molécula não possui momento de dipolo. (a) Qual é a fórmula empírica desta substância? (b) Esta substância se comporta como um gás ideal? (c) Qual é a sua fórmula molecular? (d) Desenhe a estrutura de Lewis desta molécula e descreva a sua geometria. (e) Qual é o nome sistemático deste composto?

**24.48** Diga pelo menos uma aplicação comercial de cada um dos seguintes compostos: (a) 2-propanol (isopropanol), (b) ácido acético, (c) naftaleno, (d) metanol, (e) etanol, (f) etilenoglicol, (g) metano, (h) etileno.

**24.49** Quantos litros de ar (78% de $N_2$ e 22% de $O_2$ em volume) a 20°C e 1,00 atm são necessários para a combustão completa de 1,0 L de octano, $C_8H_{18}$, um componente típico da gasolina, de densidade 0,70 g/mL?

**24.50** Quantas ligações sigma entre átomos de carbono há em cada uma das seguintes moléculas? (a) 2-butino, (b) antraceno (ver Figura 24.7), (c) 2,3-dimetilpentano.

**24.51** Quantas ligações sigma entre átomos de carbono há em cada uma das seguintes moléculas? (a) benzeno, (b) ciclobutano, (c) 3-etil-2-metilpentano.

**24.52** A combustão de 20,63 mg do composto Y, que contém apenas C, H e O, com excesso de oxigênio, produziu 57,94 mg de $CO_2$ e 11,85 mg de $H_2O$. (a) Calcule quantos miligramas de C, H e O estavam presentes na molécula original de Y. (b) Deduza a fórmula empírica de Y. (c) Sugira uma estrutura plausível para Y, considerando que a fórmula empírica é idêntica à fórmula molecular.

**24.53** Desenhe todos os isômeros estruturais dos compostos que têm fórmula $C_4H_8Cl_2$. Indique os isômeros que são quirais e dê-lhes nomes sistemáticos.

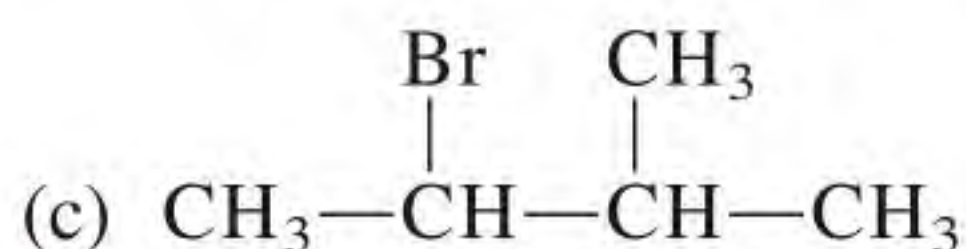
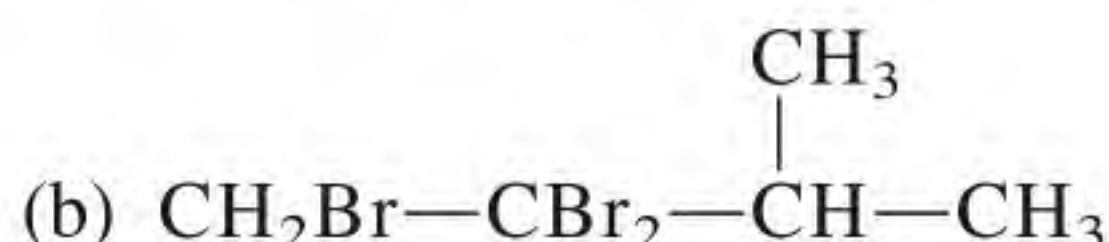
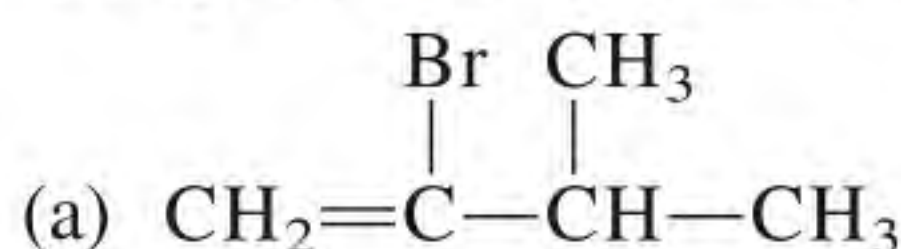
**24.54** A combustão de 3,795 mg do líquido B, que apenas contém C, H e O, com excesso de oxigênio, produziu 9,708 mg de $CO_2$ e 3,969 mg de $H_2O$. Para determinar

a massa molar, foi vaporizada a quantidade de 0,205 g de B, a 1,00 atm e 200,0°C, que ocupou o volume de 89,8 mL. Deduza a fórmula empírica, a massa molar e a fórmula molecular de B e desenhe três estruturas plausíveis para B.

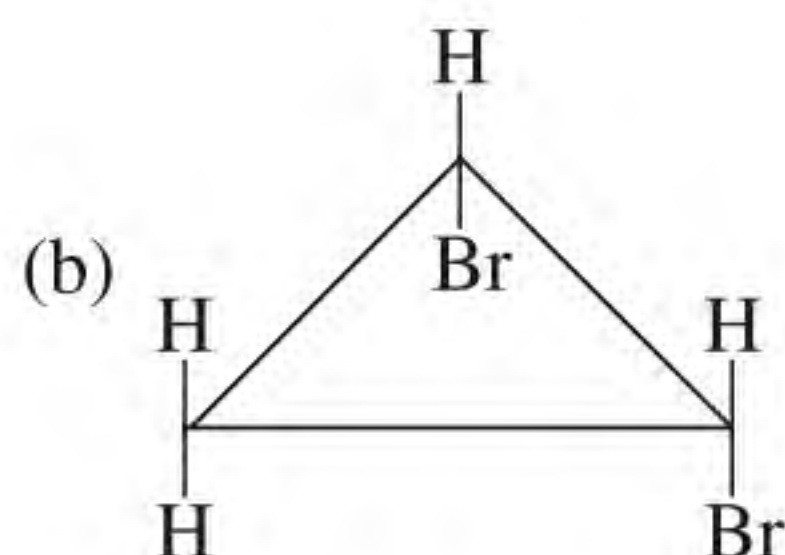
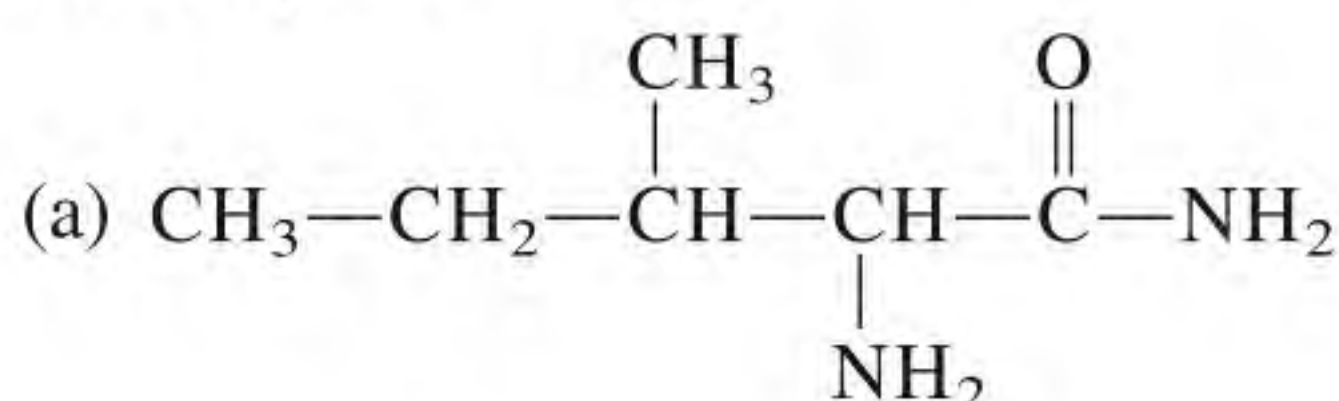
**24.55** Mostre como você pode preparar os seguintes compostos a partir de 3-metil-1-butino:

(a) $$CH_2{=}\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

(b) $$CH_2Br-CBr_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

(c) $$CH_3-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}H}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

**24.56** Indique os átomos de carbono assimétricos nos seguintes compostos:

(a) $$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

(b)
```
            H
            |
           /\
          / Br\
     H   /     \  H
     |  /       \ |
     |/_________\|
     |            |
     H            Br
```

**24.57** Suponha que o benzeno contém três ligações simples e três ligações duplas, todas distintas. Quantos isômeros diferentes haveria então para o diclorobenzeno ($C_6H_4Cl_2$)? Desenhe as suas estruturas.

**24.58** Desenhe a fórmula estrutural do aldeído que é isômero estrutural da acetona.

**24.59** Desenhe as estruturas dos seguintes compostos: (a) ciclopentano, (b) *cis*-2-buteno, (c) 2-hexanol, (d) 1,4-dibromobenzeno, (e) 2-butino.

**24.60** Diga a que classes pertencem os seguintes compostos:

(a) $C_4H_9OH$

(b) $CH_3OC_2H_5$

(c) $C_2H_5CHO$

(d) $C_6H_5COOH$

(e) $CH_3NH_2$

**24.61** O etanol, $C_2H_5OH$, e o dimetiléter, $CH_3OCH_3$, são isômeros estruturais. Compare os seus pontos de fusão, pontos de ebulição e solubilidades em água.

**24.62** As aminas são bases de Brønsted. O cheiro desagradável do peixe se deve à presença de certas aminas. Por que os cozinheiros adicionam suco de limão para eliminar o cheiro do peixe (além de realçar o seu sabor)?

**24.63** Suponha que lhe são dadas duas garrafas, cada uma delas com um líquido incolor. Você é informado de que um dos líquidos é ciclo-hexano e de que o outro é benzeno. Sugira um teste químico que lhe permita identificar os dois líquidos.

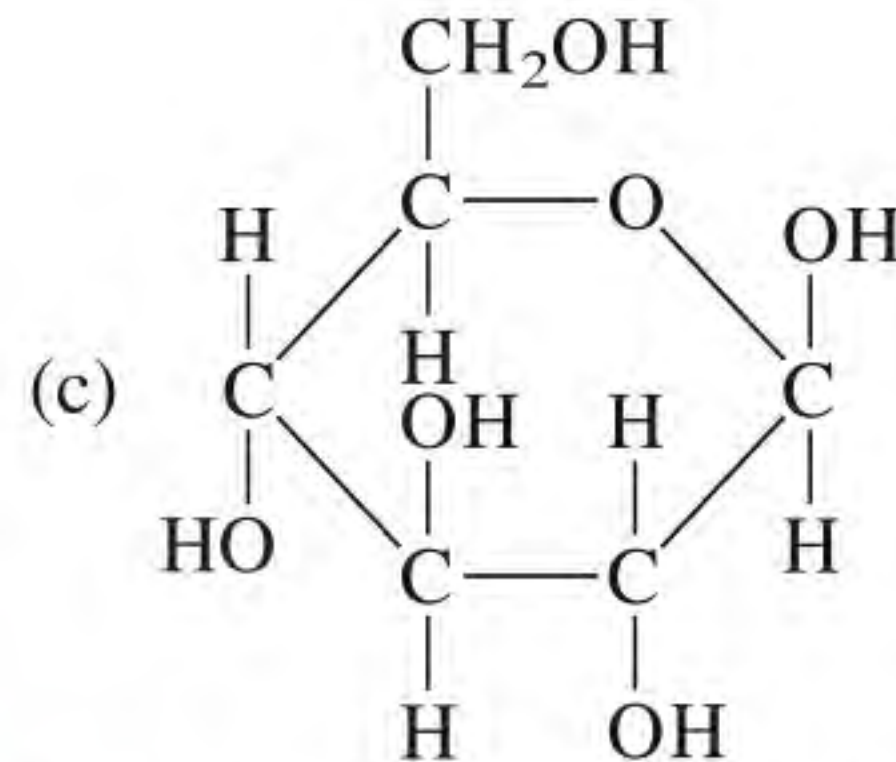
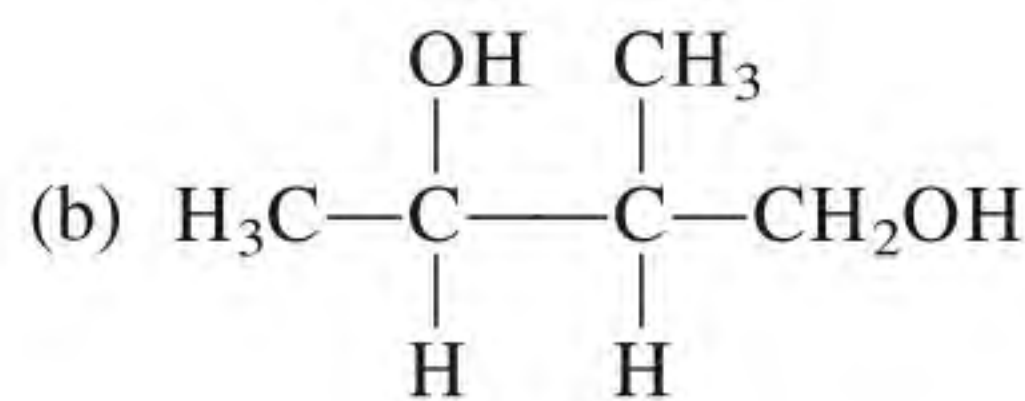
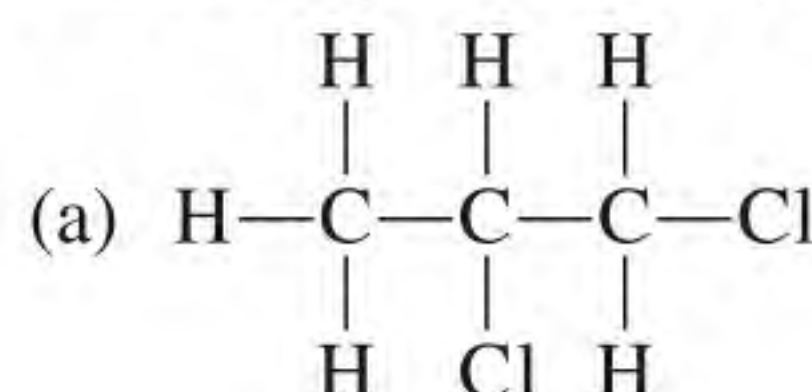
**24.64** Dê os nomes químicos dos seguintes compostos orgânicos e escreva as suas fórmulas: gás dos pântanos, álcool de cereais, álcool da madeira, álcool de limpeza, anticongelante, bolinhas de naftalina, principal ingrediente do vinagre.

**24.65** O composto $CH_3-C{\equiv}C-CH_3$ é hidrogenado a alceno utilizando platina como catalisador. Diga se o produto é o isômero *trans* puro, o isômero *cis* puro ou uma mistura dos dois. Baseando-se na sua previsão, comente o mecanismo da catálise heterogênea.

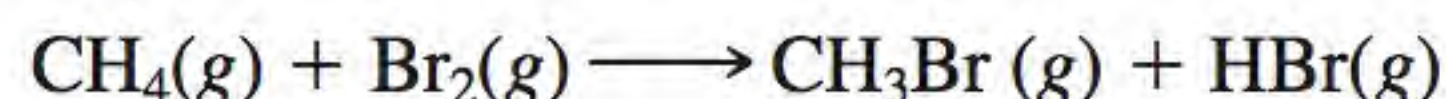
**24.66** Quantos átomos de carbono assimétricos há em cada um dos seguintes compostos?

(a) $$H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-Cl$$

(b) $$H_3C-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2OH$$

(c)
```
            CH2OH
              |
      H       C———O      OH
      |     / |    \     |
      C       H     \    C
      |  \  OH   H   /   |
     HO    \ |   |  /    H
             C———C
             |   |
             H   OH
```

**24.67** O isopropanol é preparado pela reação do propileno ($CH_3CHCH_2$) com ácido sulfúrico, seguida de tratamento com água. (a) Mostre a sequência de etapas que leva aos produtos. Qual é o papel do ácido sulfúrico? (b) Desenhe a estrutura de um álcool que seja isômero do isopropanol. (c) O isopropanol é uma molécula quiral? (d) Que propriedade torna o isopropanol um bom agente de limpeza?

**24.68** Quando uma mistura de vapores de metano e bromo é exposta à luz, a seguinte reação ocorre lentamente:

$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br\,(g) + HBr(g)$$

Sugira um mecanismo para esta reação. (*Sugestão:* o vapor de bromo é vermelho forte; o metano é incolor.)

**24.69** Sob condições de catálise ácida, os alcenos reagem com a água para formar álcoois. Como no caso dos haletos de hidrogênio, a reação de adição na formação dos álcoois também é governada pela regra de Markovnikov. Um alceno com a massa molar aproximada de 42 g reage com água e ácido sulfúrico para produzir um composto que reage com uma solução ácida de dicromato de potássio para produzir uma cetona. Identifique todos os compostos dos passos anteriores.

**24.70** A 2-butanona pode ser reduzida a 2-butanol por reagentes como o hidreto de alumínio e lítio ($LiAlH_4$). (a)

Escreva a fórmula do produto. Ele é quiral? (b) Na realidade, o produto não exibe atividade óptica. Explique.

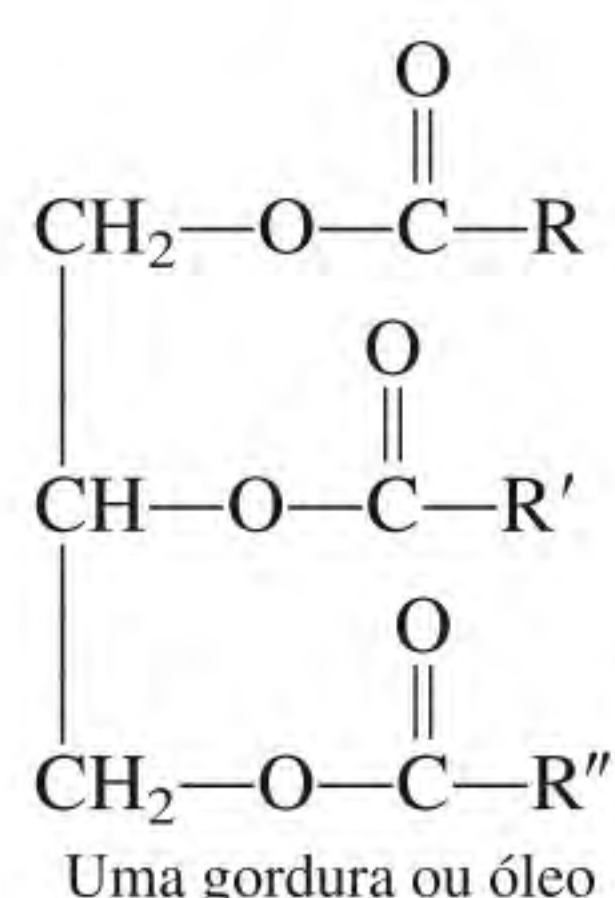
**24.71** Escreva as estruturas de três alcenos cujo rendimento seja 2-metilbutano em hidrogenação.

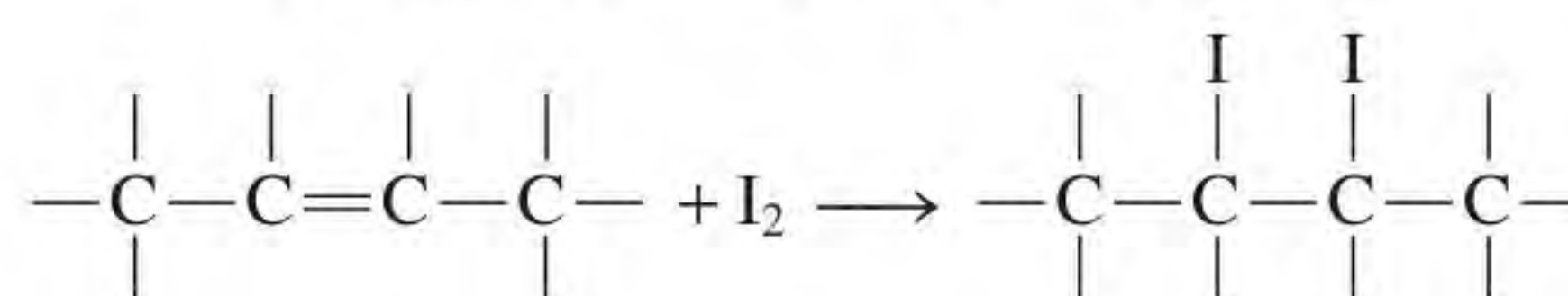
**24.72** Converteu-se um álcool em um ácido carboxílico com dicromato de potássio ácido. Adicionou-se uma amostra com 4,46 g do ácido a 50,0 mL de 2,27 *M* NaOH e o NaOH em excesso necessitou de 28,7 mL de 1,86 *M* HCl para a neutralização. Qual é a fórmula molecular do álcool?

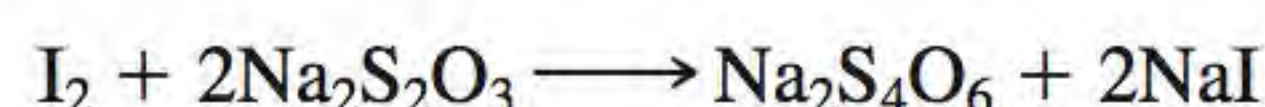
**24.73** Escreva as fórmulas estruturais dos álcoois com a fórmula $C_6H_{13}O$ e indique os que são quirais. Mostre apenas os átomos de C e os grupos –OH.

**24.74** As gorduras e os óleos pertencem à mesma classe de compostos, os triglicerídeos, que contêm três grupos éster:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R' \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R'' \end{array}$$

Uma gordura ou óleo

onde R, R′ e R″ representam longas cadeias de hidrocarbonetos. (a) Sugira uma reação que, a partir de glicerol e ácidos carboxílicos, leve à formação de uma molécula de um triglicerídeo (ver a estrutura do glicerol na p. 476). (b) Antigamente, os sabões eram fabricados a partir da hidrólise de gorduras animais com soda cáustica (uma solução de hidróxido de sódio). Escreva uma equação para esta reação. (c) A principal distinção entre gorduras e óleos é que, à temperatura ambiente, as gorduras são sólidas, enquanto os óleos são líquidos. Em geral, as gorduras são produzidas por animais e os óleos por plantas. Os pontos de fusão destas substâncias são determinados pelo número de ligações C=C (ou extensão da insaturação) presentes – quanto maior o número de ligações C=C, mais baixo o ponto de fusão e maior a possibilidade de a substância ser líquida. Explique. (d) Um óleo líquido pode transformar-se em uma gordura sólida por hidrogenação, um processo que transforma todas (ou quase todas) as ligações C=C em ligações C—C. Este processo também prolonga a vida do óleo, pois remove o grupo mais reactivo C=C e facilita o empacotamento. Como você executaria este processo (isto é, que reagentes e catalisador você utilizaria)? (e) O grau de insaturação de um óleo pode ser determinado pela reação deste com iodo, o qual reage com as ligações C=C do seguinte modo:

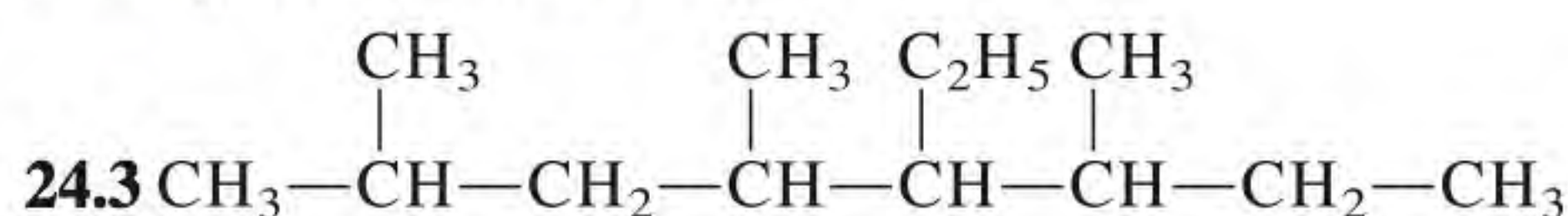
$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}- + I_2 \longrightarrow -\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{\displaystyle I}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{\displaystyle I}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-$$

O procedimento consiste em deixar reagir completamente uma quantidade conhecida de iodo com o óleo. Determina-se o excesso de iodo ao titular o iodo que não reagiu com uma solução padrão de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$):

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Denomina-se *índice de iodo* de um óleo o número de gramas de iodo que reage com 100 g desse óleo. Em um exemplo real, 43,8 g de $I_2$ foram tratados com 35,3 g de um óleo de milho. O excesso de iodo precisou de 20,6 mL de uma solução 0,142 *M* de $Na_2S_2O_3$ para a neutralização. Calcule o índice de iodo dessa amostra de óleo de milho.

## Respostas dos exercícios

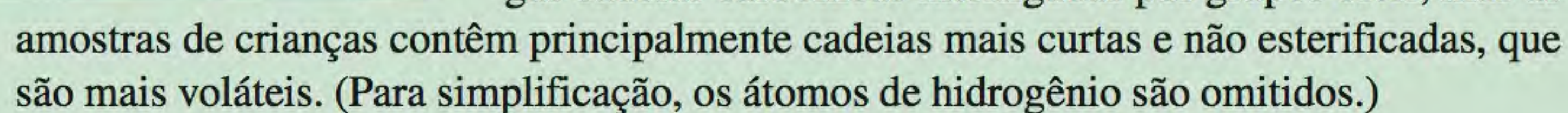
**24.1** 5.

**24.2** 4,6-dietil-2-metiloctano

**24.3** $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

**24.4** Não.

**24.5** $CH_3CH_2COOCH_3$ e $H_2O$.

MISTÉRIO QUÍMICO

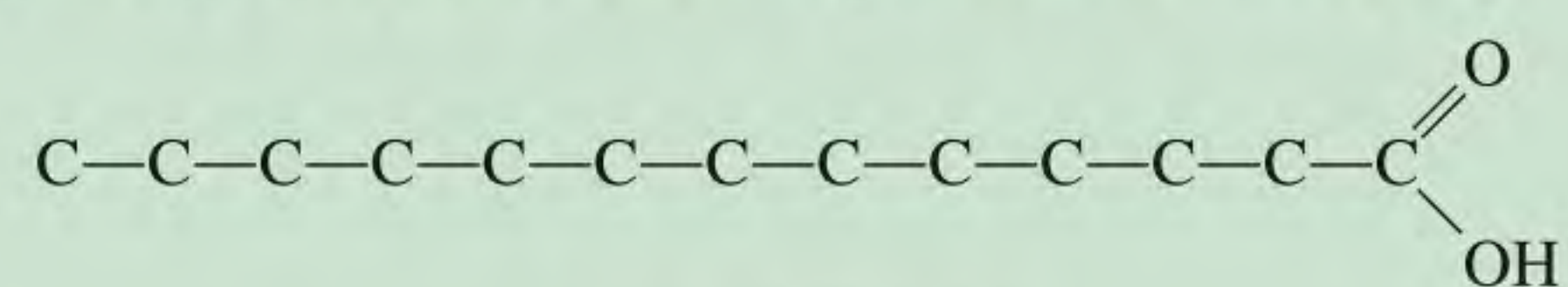
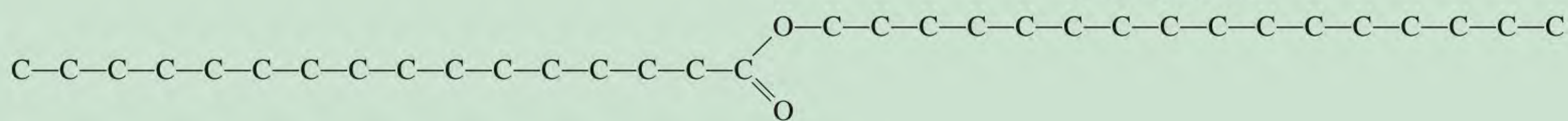
## Impressões digitais voláteis*

Em 1993, uma menina foi raptada de sua casa e levada em um carro. Mais tarde, ela conseguiu escapar do seu raptor e foi encontrada por alguém que a levou para casa em segurança. Alguns dias mais tarde, a polícia prendeu um suspeito e apreendeu o carro. Ao organizar o processo de acusação contra o homem, os oficiais de justiça verificaram que faltavam evidências cruciais. A descrição detalhada da criança indicava que ela tinha estado no carro, mas não foram encontradas as suas impressões digitais. Felizmente, a polícia conseguiu associar a menina com o carro e com o seu proprietário por meio de fibras encontradas no carro que eram provenientes da roupa da criança.

O que são impressões digitais? As extremidades dos nossos dedos estão cheias de poros. Quando um dedo toca em algo, o suor desses poros deposita-se na superfície, formando uma imagem especular do padrão dos sulcos da pele, chamada de impressão digital. Não existem dois indivíduos com as mesmas impressões digitais. Este fato torna a comparação de impressões digitais um dos métodos mais poderosos para a identificação de suspeitos de crimes.

Por que a polícia não conseguiu encontrar as impressões digitais da menina dentro do carro? Cerca de 99% do resíduo depositado nas impressões digitais é constituído por água. O 1% restante contém óleos e ácidos graxos, ésteres, aminoácidos e sais. As amostras de impressões digitais de adultos contêm óleos de elevada massa molecular, com longas cadeias carbônicas interligadas por grupos éster, mas as amostras de crianças contêm principalmente cadeias mais curtas e não esterificadas, que são mais voláteis. (Para simplificação, os átomos de hidrogênio são omitidos.)

```
                                                O
                                               //
C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C
                                                \
                                                 OH
```

amostra de criança

```
                                                              O—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C
                                                             /
C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C
                                                             \\
                                                              O
```

amostra de adulto

Em geral, as impressões digitais dos adultos duram pelo menos alguns dias, mas as das crianças muitas vezes desaparecem ao fim de 24 horas. Por esta razão, em casos que envolvam crianças, as investigações no local do crime devem ser realizadas imediatamente.

---

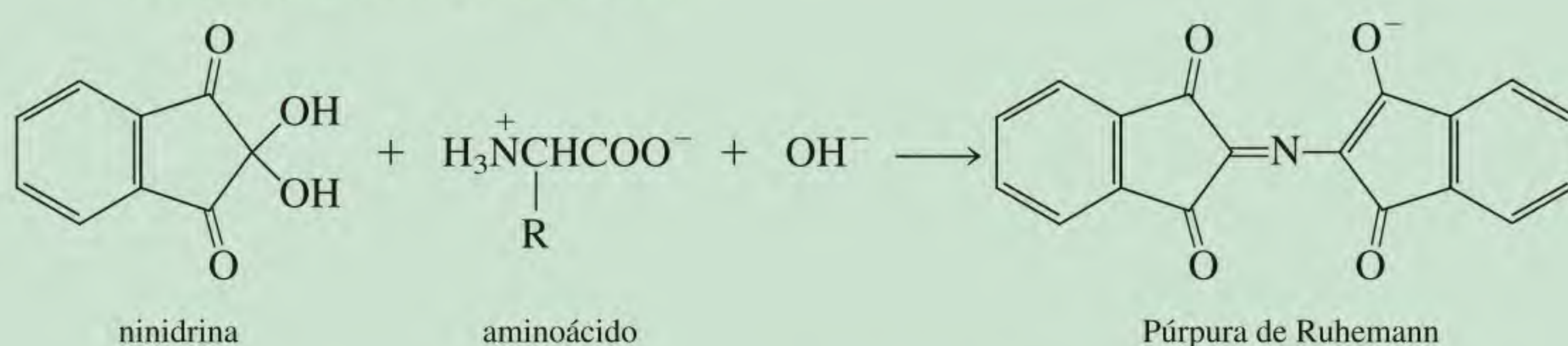
*Adaptado com autorização de "The Disappearing Fingerprints" de Deborah Noble, *CHEM MATTERS*, Fevereiro, 1997, p. 9. Copyright 1997 American Chemical Society.

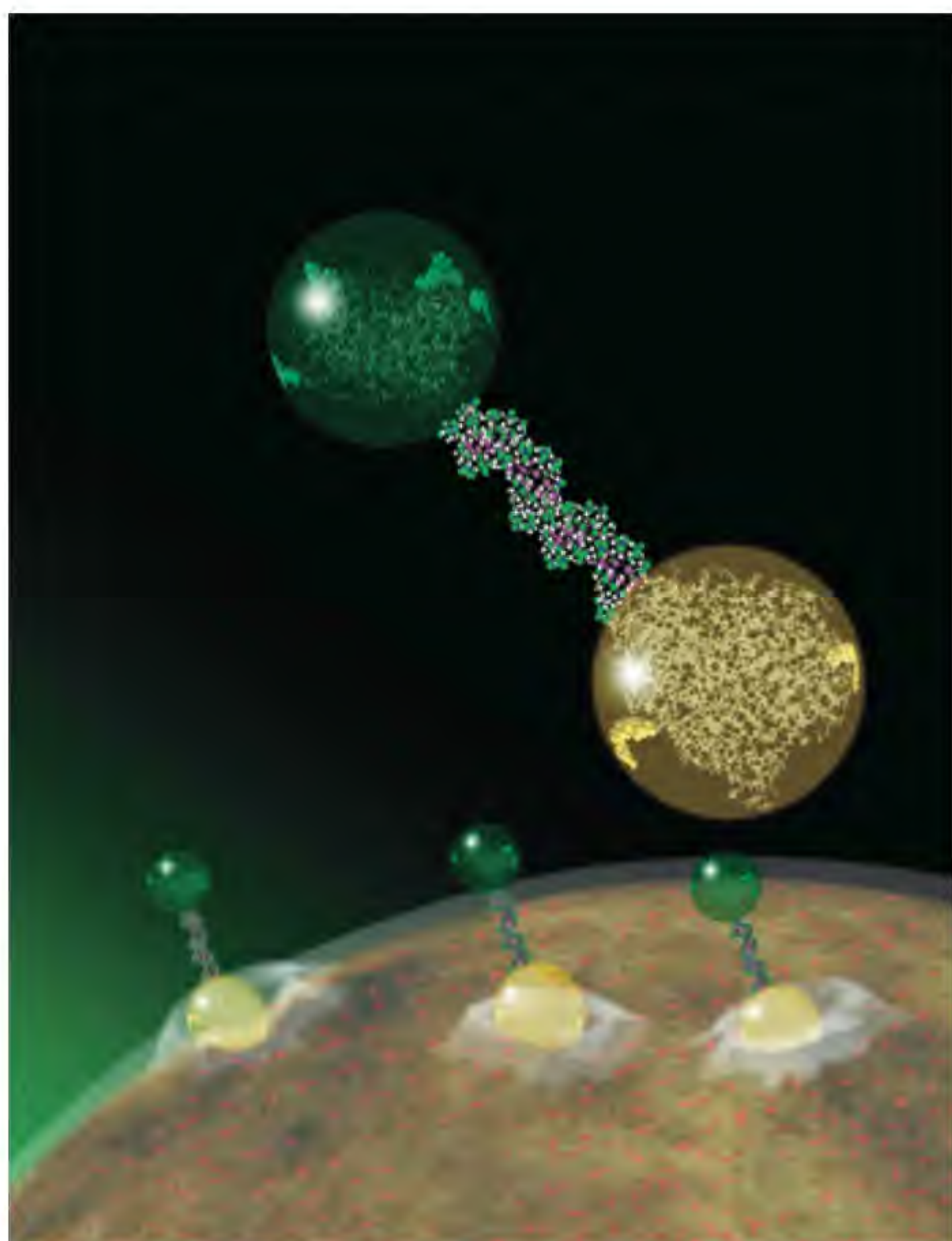
## Questões químicas

Sempre que um dedo toca uma superfície, ele deixa uma marca invisível de óleo chamada de impressão digital latente. Os investigadores forenses precisam transformar a impressão digital latente em uma imagem visível que possa ser fotografada, copiada e armazenada para fins comparativos. Os métodos mais utilizados para revelar as impressões digitais latentes são:

1. Método do pó fino: método tradicional em que um pó fino (geralmente negro de fumo, que é uma forma amorfa de carbono, obtida da decomposição térmica de hidrocarbonetos) é espalhado sobre superfícies não porosas. O pó adere ao suor, tornando visível a imagem da impressão digital. Uma variante mais moderna deste método utiliza pós fluorescentes. Quais são as vantagens desta modificação?
2. Método do iodo: quando aquecido, o iodo sublima e os seus vapores reagem com as ligações duplas carbono-carbono presentes em óleos e gorduras, dando à impressão digital uma cor amarelo-acastanhada. Este método é particularmente adequado para revelar impressões digitais em materiais porosos, como papel e papelão. Escreva uma equação química que traduza a reação entre o iodo e os óleos e as gorduras.
3. Método da ninidrina: é um dos métodos mais populares para revelar impressões digitais latentes em materiais porosos e absorventes, como o papel e a madeira. Este método baseia-se em uma reação complexa entre a ninidrina e aminoácidos (ver Tabela 25.2) na presença de uma base, para produzir um composto que se torna púrpura quando aquecido. A equação não acertada que traduz esta reação é:

$$\text{ninidrina} + H_3\overset{+}{N}\underset{\substack{|\\ R}}{C}HCOO^- + OH^- \longrightarrow \text{Púrpura de Ruhemann}$$

ninidrina · aminoácido · Púrpura de Ruhemann

onde R é um substituinte. Uma vez que os aminoácidos do suor não interagem com a celulose contida no papel ou na madeira, esta técnica possibilita revelações de impressões digitais latentes com vários anos de idade. Para o composto chamado "púrpura de Ruhemann", desenhe as estruturas de ressonância utilizando setas curvas para mostrar a reorganização dos elétrons.

# 25 Polímeros orgânicos sintéticos e naturais



Os pesquisadores da Universidade de Michigan desenvolveram uma forma mais rápida e eficiente de produzir sistemas de liberação de fármacos por meio de nanopartículas, utilizando moléculas de DNA para ligar as partículas, mantendo-as unidas.

## Neste capítulo

- Começamos com a análise das propriedades gerais dos polímeros orgânicos. (25.1)
- Em seguida estudamos a síntese dos polímeros orgânicos por reações de adição e reações de condensação. Examinamos a borracha natural e a sintética e outros polímeros sintéticos. (25.2)
- Depois vamos ver que as proteínas são polímeros de aminoácidos. Examinamos uma molécula de proteína em termos da sua estrutura primária, secundária, terciária e quaternária. Também vamos estudar a estabilidade de uma molécula de proteína, o efeito de cooperatividade e a desnaturação da proteína. (25.3)
- Terminamos o capítulo com uma análise breve da estrutura e composição dos materiais genéticos:o ácido desoxirribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA). (25.4)

Os polímeros são moléculas muito grandes que contêm centenas ou milhares de átomos e que têm sido utilizadas desde tempos pré-históricos, embora apenas há um século os químicos tenham iniciado a sua síntese. Os polímeros naturais são a base de todos os processos vitais e a nossa sociedade tecnológica é extremamente dependente dos polímeros sintéticos.

Neste capítulo discutiremos a preparação e algumas das propriedades dos polímeros orgânicos sintéticos mais importantes, bem como de dois polímeros naturais vitais para os sistemas vivos – as proteínas e os ácidos nucleicos.

## 25.1 Propriedades dos polímeros

Um ***polímero*** *é um composto molecular e caracterizado por ter elevada massa molar, da ordem de milhares ou milhões de gramas e por apresentar muitas unidades repetitivas.* As propriedades físicas destas macromoléculas são muito diferentes das propriedades das moléculas usuais muito menores, sendo necessárias técnicas especiais para o seu estudo.

Os polímeros naturais incluem as proteínas, os ácidos nucleicos, a celulose (um polissacarídeo) e a borracha (poli-isopreno). A maioria dos polímeros sintéticos são compostos orgânicos. Exemplos familiares são o náilon ou poliexametilenoadipamida, o Dacron ou polietilenotereftalato e o Lucite ou Plexiglas (polimetilmetacrilato).

O desenvolvimento da química dos polímeros começou em 1920, com a investigação do comportamento estranho de certos materiais, entre eles a madeira, a gelatina, o algodão e a borracha. Por exemplo, quando a borracha, com a conhecida fórmula empírica $C_5H_8$, era dissolvida em um solvente orgânico, a solução exibia diversas propriedades incomuns – alta viscosidade, baixa pressão osmótica e abaixamento do ponto de congelamento quase desprezível. Estas observações sugeriam a presença de solutos de alta massa molar mas, naquela época, os químicos ainda não estavam preparados para aceitar a ideia de que tais moléculas gigantes pudessem existir. Em vez disso, eles postularam que materiais como a borracha eram constituídos por agregados de pequenas unidades moleculares, por exemplo, $C_5H_8$ ou $C_{10}H_{16}$, cuja coesão era devido a forças intermoleculares. Esta hipótese, incorreta, persistiu durante alguns anos, até que Hermann Staudinger[1] demonstrou que os supostos agregados eram moléculas gigantes, compostas por milhares de átomos unidos por ligações covalentes.

Uma vez compreendidas as estruturas destas moléculas, abriu-se o caminho para a fabricação de polímeros, que atualmente estão presentes em todas as áreas das nossas vidas. Cerca de 90% dos químicos de hoje, incluindo bioquímicos, trabalham com polímeros.

## 25.2 Polímeros orgânicos sintéticos

Devido ao seu tamanho, poderíamos esperar que estas moléculas, constituídas por milhares de átomos de carbono e de hidrogênio, formassem um número enorme de isômeros estruturais e geométricos (quando estivessem presentes ligações C═C). Contudo, estas moléculas são formadas por ***monômeros****, unidades repetitivas simples*, e este fato reduz drasticamente o número de isômeros possíveis. Os polímeros sintéticos são obtidos pela junção de moléculas de monômeros, uma de cada vez, à molécula em crescimento, processo este que envolve reações de adição e de condensação.

---

[1] Hermann Staudinger (1881-1963). Químico alemão. Pioneiro da química dos polímeros. Staudinger ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1953.

**Figura 25.1** Estrutura do polietileno. Todos os átomos de carbono têm hibridização $sp^3$.

## Reações de adição

As reações de adição foram descritas na página 1037.

As reações de adição envolvem compostos insaturados que contêm ligações duplas ou triplas, particularmente C=C ou C≡C. A hidrogenação e as reações de haletos de hidrogênio e halogênios com alcenos e alcinos são exemplos de reações de adição.

O polietileno, um polímero muito estável empregado para embalar objetos, é sintetizado pela junção de monômeros de etileno por meio de uma reação de adição. Primeiro, uma molécula *iniciadora* ($R_2$) é aquecida para produzir dois radicais:

$$R_2 \longrightarrow 2R\cdot$$

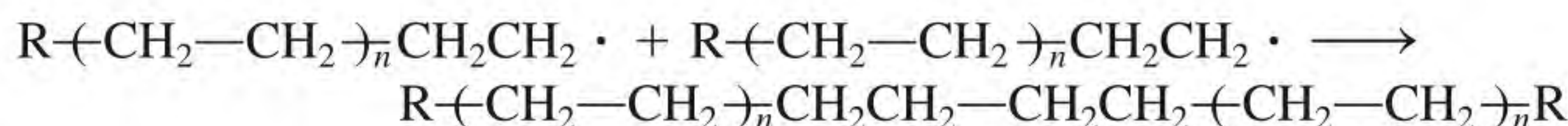
O radical, muito reativo, ataca uma molécula de etileno e gera um novo radical:

$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Este, por sua vez, reage com outra molécula de etileno, e assim por diante:

$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

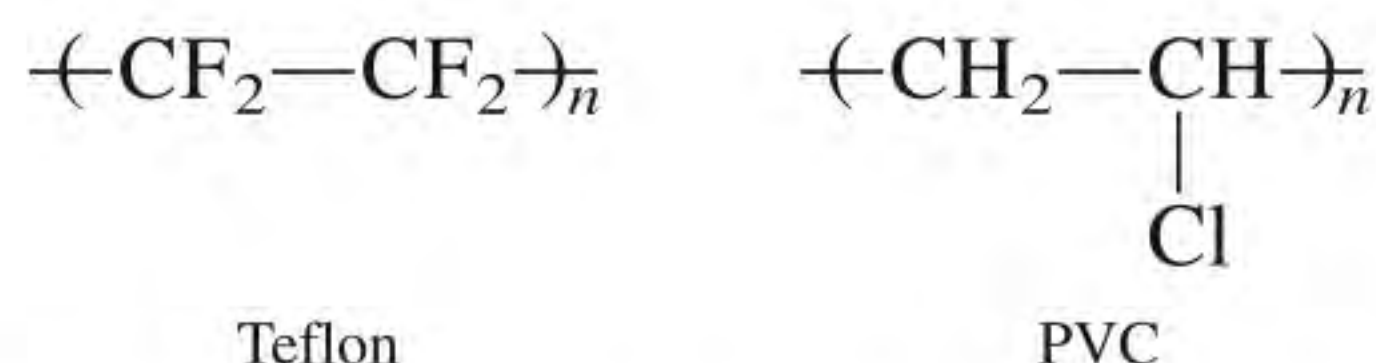
Rapidamente, vai sendo construída uma longa cadeia de grupos $CH_2$. Eventualmente, este processo termina pela combinação de dois radicais de cadeia longa para dar o polímero chamado polietileno:

$$R{+}CH_2{-}CH_2{+}_nCH_2CH_2\cdot + R{+}CH_2{-}CH_2{+}_nCH_2CH_2\cdot \longrightarrow R{+}CH_2{-}CH_2{+}_nCH_2CH_2{-}CH_2CH_2{+}CH_2{-}CH_2{+}_nR$$

onde $(CH_2{-}CH_2)_n{-}$ representa a unidade repetitiva do polímero. O valor de $n$ é muito elevado, em geral da ordem das centenas.

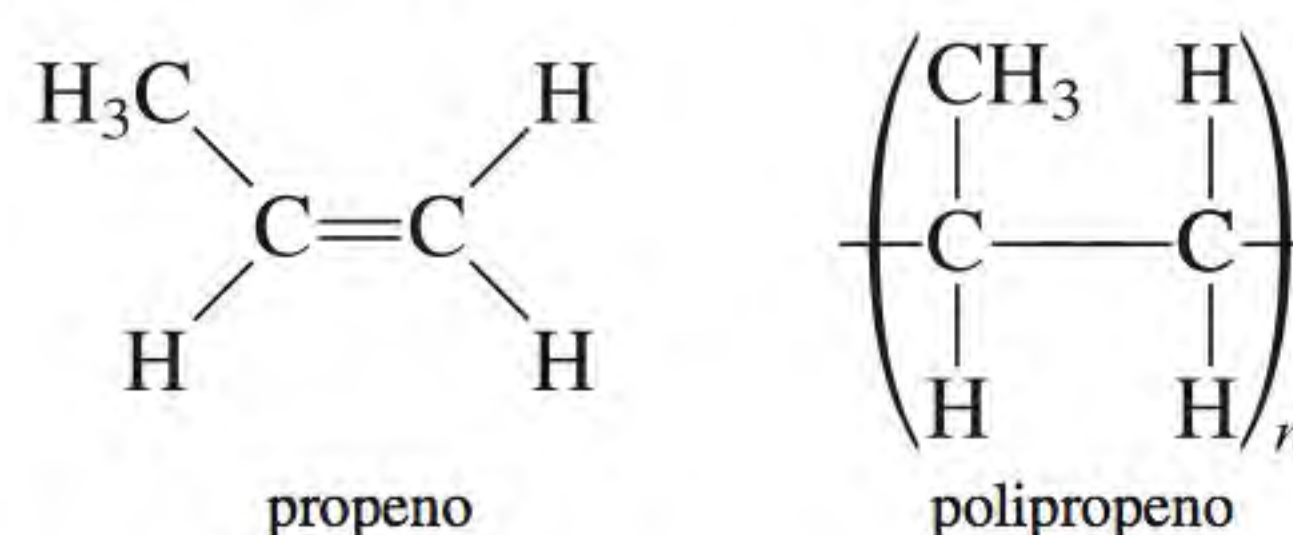
Envelopes de correio feitos de Tyvek.

As cadeias individuais do polietileno empacotam bem umas nas outras, o que explica as suas propriedades cristalinas (Figura 25.1). O polietileno é principalmente utilizado em filmes finos para embrulhar alimentos congelados e em embalagens para vários fins. Uma forma especial de polietileno, chamada Tyvek, é usada no isolamento de casas.

O polietileno é um exemplo de um ***homopolímero***, que é *um polímero formado por um único tipo de monômero.* Outros dois homopolímero sintetizados pelo mecanismo radicalar são o Teflon (politetrafluoretileno, Figura 25.2) e o PVC [(poli(cloreto de vinila)]:

$$\underset{\text{Teflon}}{{+}CF_2{-}CF_2{+}_n} \qquad \underset{\text{PVC}}{{+}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}{+}_n}$$

A química dos polímeros é mais complexa se os monômeros são assimétricos:

$$\underset{\text{propeno}}{\begin{matrix} H_3C & & H \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}} \qquad \underset{\text{polipropeno}}{\left( {-}\underset{\substack{|\\ H}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}{-}\underset{\substack{|\\ H}}{\overset{\substack{H\\ |}}{C}}{-} \right)_n}$$

**Figura 25.2** Frigideira com revestimento antiaderente contendo politetrafluoroetileno.

Vários isômeros geométricos podem formar-se de uma reação de adição de propilenos (Figura 25.3). Se as adições ocorrem ao acaso, obtemos polipropilenos

(a)

(b)

(c)

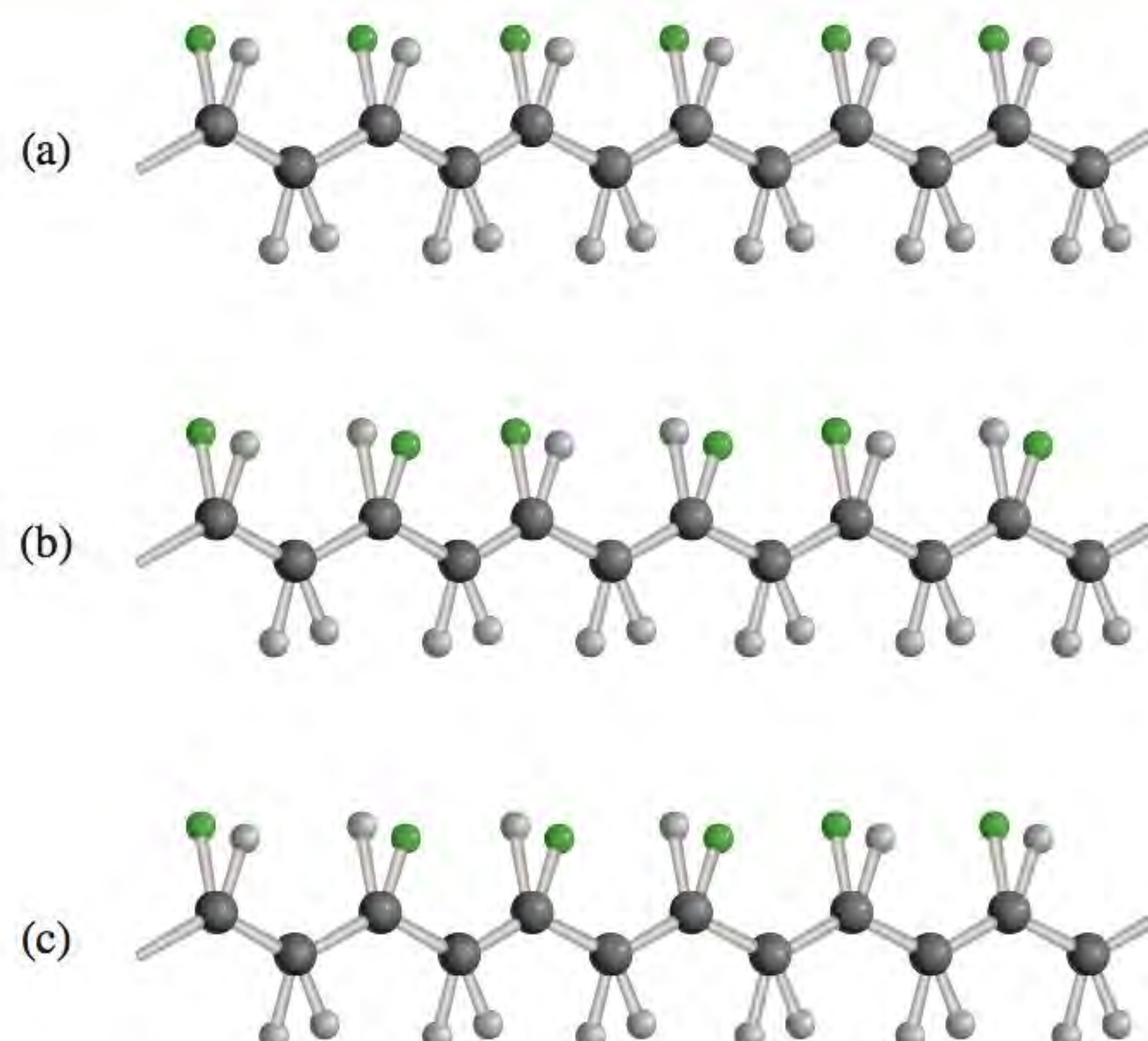



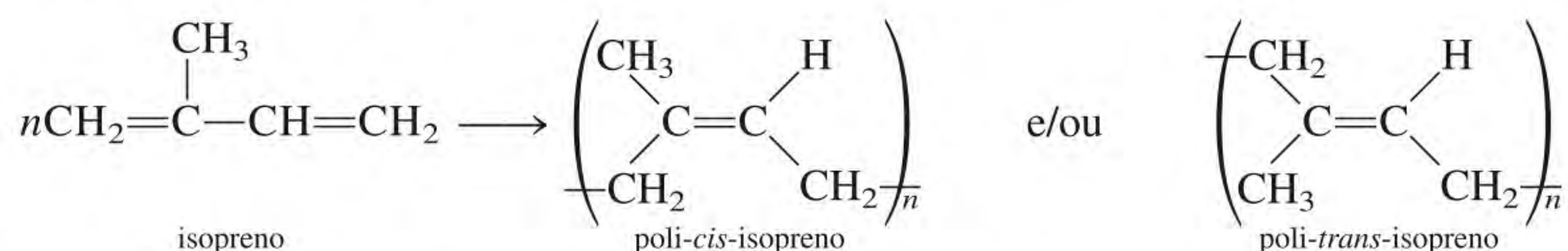
**Figura 25.3** Estereoisômeros de polímeros. Quando o grupo R (esfera verde) é $CH_3$, o polímero é polipropileno. (a) Quando os grupos R estão todos do mesmo lado da cadeia, o polímero é isotático. (b) Quando os grupos R estão em lados alternados na cadeia, o polímero é sindiotático. (c) Quando os grupos R se dispõem ao acaso, o polímero é atático.

*atáticos*, cujas moléculas não se empacotam de modo regular. Estes polímeros são elásticos, amorfos e relativamente frágeis. Outras duas estruturas possíveis são a *isotática*, em que os grupos R estão todos do mesmo lado dos átomos de carbono assimétricos, e a *sindiotática*, em que os grupos R estão alternadamente à esquerda e à direita dos átomos de carbono assimétricos. Destas duas últimas formas isoméricas, a isotática é a que tem ponto de fusão mais elevado e maior cristalinidade, além de melhores propriedades mecânicas.

No início, um grande problema enfrentado pela indústria de polímeros foi o de sintetizar seletivamente polímeros isotáticos ou sindiotáticos sem contaminá-los com outros produtos. A solução foi encontrada por Giulio Natta[2] e Karl Ziegler[3], que demonstraram que certos catalisadores, incluindo o trietilalumínio $[Al(C_2H_5)_3]$ e o tricloreto de titânio ($TiCl_3$), catalisam apenas a reação de formação de um dos isômeros. Utilizando catalisadores de Natta-Ziegler, os químicos podem desenhar polímeros adequados a qualquer fim.

A borracha é provavelmente o polímero orgânico mais conhecido e também o único polímero de hidrocarbonetos que se encontra na natureza. Ele se forma da adição radicalar do monômero isopreno. Na realidade, a polimerização pode produzir poli-*cis*-isopreno ou poli-*trans*-isopreno – ou uma mistura de ambos, cuja composição depende das condições de reação:

$$n\mathrm{CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2} \longrightarrow \left(\mathrm{{-}CH_2(CH_3)C{=}CH\,CH_2{-}}\right)_n \quad \text{e/ou} \quad \left(\mathrm{{-}CH_2(CH_3)C{=}CH\,CH_2{-}}\right)_n$$

isopreno poli-*cis*-isopreno poli-*trans*-isopreno

Repare que no isômero *cis* os dois grupos $CH_2$ estão do mesmo lado da ligação C═C, enquanto no isômero *trans* eles estão em lados opostos. A borracha natural, extraída da seringueira, *Hevea brasiliensis* (Figura 25.4), é o isômero *cis*.

[2] Giulio Natta (1903-1979). Químico italiano. Natta recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1963 por desenvolver catalisadores estereoespecíficos em reações de síntese de polímeros.

[3] Karl Ziegler (1898-1976). Químico alemão. Ziegler compartilhou o Prêmio Nobel de Química em 1963 com Natta pelo seu trabalho sobre a síntese de polímeros.

Figura 25.4 Extração de látex (suspensão aquosa de partículas de borracha) da seringueira.

(a)

(b)

(c)

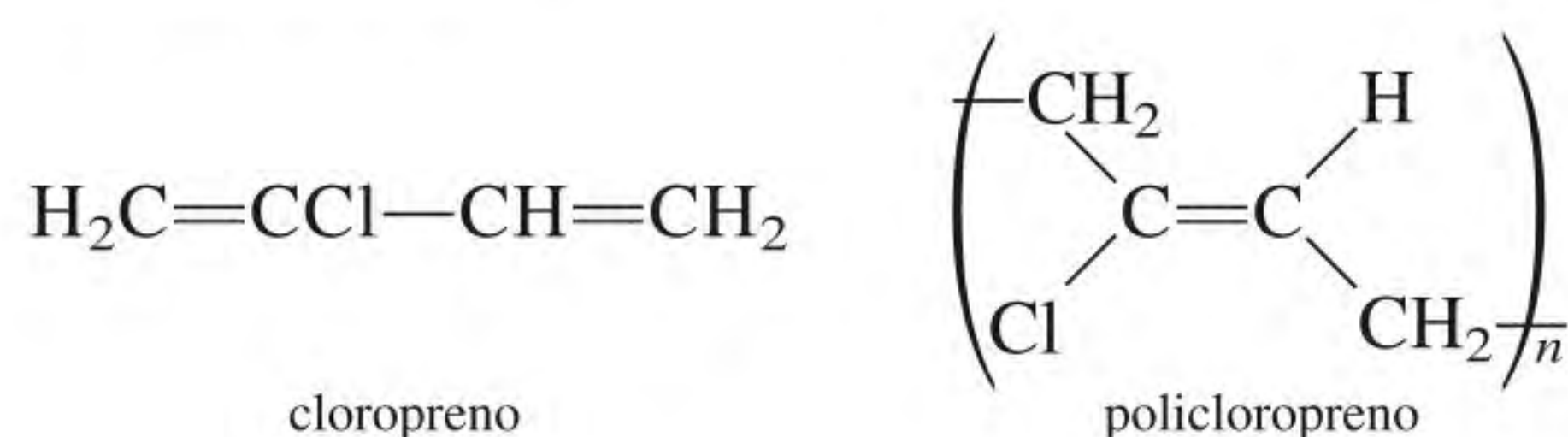
Figura 25.5 As moléculas de borracha em geral estão enroladas e emaranhadas. Em (a) e (b), representam-se as longas cadeias antes e depois da vulcanização, respectivamente; (c) mostra o alinhamento das moléculas quando esticadas. Sem a vulcanização, estas moléculas deslizariam umas sobre as outras e a borracha perderia a sua elasticidade.

Uma propriedade pouco comum e muito útil da borracha é a sua elasticidade. A borracha pode ser esticada até 10 vezes o seu tamanho natural e, ao soltá-la, voltará ao seu tamanho normal. Já um fio de cobre pode ser esticado em uma porcentagem pequena de seu comprimento e ainda voltar ao seu tamanho original. A borracha normal não tem qualquer ordem na escala molecular e, portanto, é amorfa. A borracha esticada, porém, tem muita cristalinidade e ordem.

A elasticidade da borracha deve-se à flexibilidade das longas cadeias das suas moléculas. No seu estado normal, as cadeias formam um emaranhado. Se a deformação é muito grande, as cadeias individuais deslizam umas sobre as outras e a borracha perde a sua elasticidade. Em 1839, Charles Goodyear[4] descobriu que as cadeias da borracha natural podiam ser interligadas com enxofre (usando óxido de zinco como catalisador), o que evitava o seu deslizamento (Figura 25.5). Este processo, conhecido como *vulcanização*, abriu caminho para muitas aplicações práticas e comerciais da borracha, como em pneus de automóveis e em dentaduras.

Durante a Segunda Guerra Mundial, a escassez de borracha natural nos Estados Unidos estimulou a produção de borracha sintética. A maioria das borrachas sintéticas (ou *elastômeros*) é obtida a partir de derivados da indústria petrolífera, como etileno, propileno e butadieno. Por exemplo, as moléculas de cloropreno polimerizam com facilidade para formar policloropreno, comumente conhecido como *neoprene*, que tem propriedades comparáveis, ou mesmo superiores, às da borracha natural:

$$H_2C{=}CCl{-}CH{=}CH_2 \qquad \left( \begin{matrix} -CH_2 & & H \\ & C{=}C & \\ Cl & & CH_2- \end{matrix} \right)_n$$

cloropreno — policloropreno

[4] Charles Goodyear (1800-1860). Químico norte-americano. Goodyear foi a primeira pessoa a perceber as potencialidades da borracha natural. O seu processo de vulcanização permitiu utilizar a borracha em inúmeras aplicações e abriu caminho para o desenvolvimento da indústria automobilística.

$$H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \quad + \quad HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$$

Hexametilenodiamina Ácido adípico

↓ Condensação

$$H_2N{-}(CH_2)_6{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2O$$

↓ Reações de condensação posteriores

$$-(CH_2)_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}(CH_2)_6{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}(CH_2)_6-$$

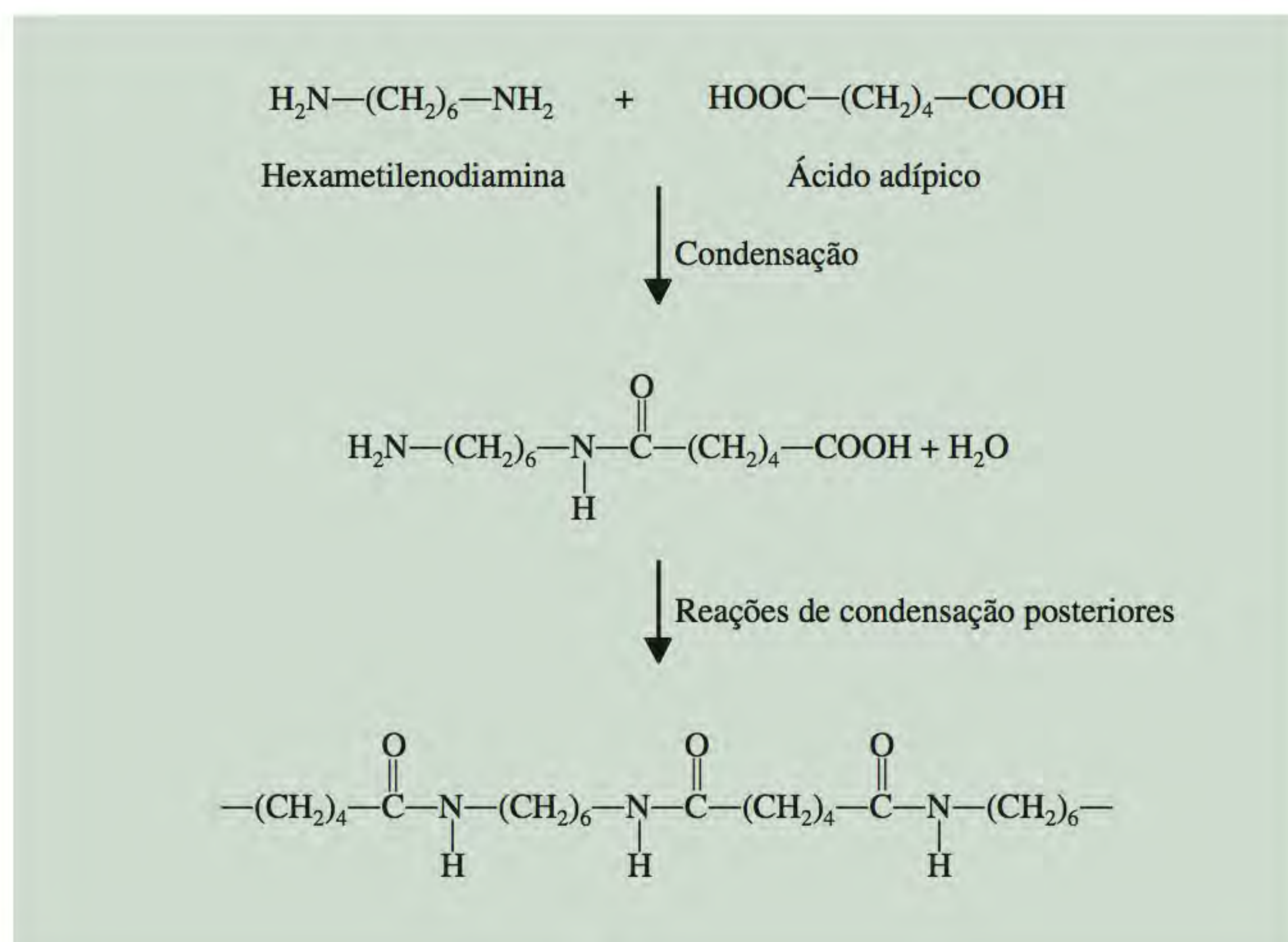



**Figura 25.6** Formação do náilon pela reação de condensação entre a hexametilenodiamina e o ácido adípico.

**Figura 25.7** O truque da corda de náilon. A adição de uma solução de cloreto de adipoíla (um derivado do ácido adípico no qual os grupos OH foram substituídos por grupos Cl) em ciclo-hexano a uma solução aquosa de hexametilenodiamina produz náilon na interface das duas soluções, que não se misturam. A corda de náilon pode então ser retirada.

Outra borracha sintética importante forma-se pela adição de butadieno a estireno na proporção de 3:1 para dar a borracha de butadieno-estireno (SBR). Uma vez que o butadieno e o estireno são monômeros diferentes, a SBR é considerada um ***copolímero***, que é *um polímero que contém dois ou mais monômeros diferentes.* A Tabela 25.1 mostra vários homopolímeros e um copolímero produzidos por reações de adição.

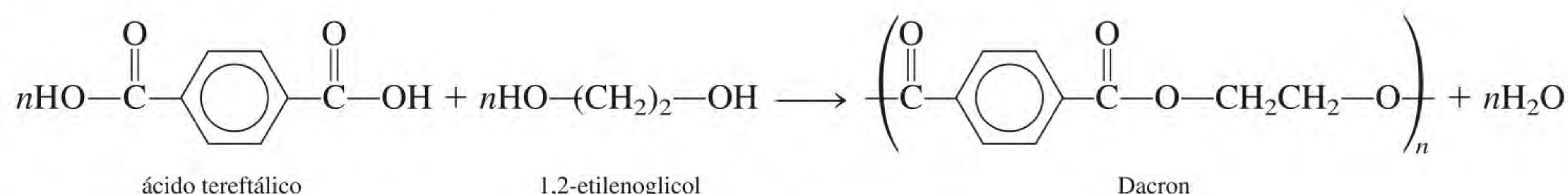
## Reações de condensação

Definiu-se reação de condensação na página 1045.

Uma das reações de policondensação mais conhecidas é a que ocorre entre a hexametilenodiamina e o ácido adípico (Figura 25.6). O produto final, chamado náilon 66 (porque tanto a hexametilenodiamina como o ácido adípico têm seis átomos de carbono), foi obtido pela primeira vez por Wallace Carothers[5] na empresa Du Pont em 1931. A versatilidade dos nailons é tão grande que a sua produção anual e a dos seus derivados atinge atualmente vários milhões de toneladas. A Figura 25.7 mostra como o náilon 66 é preparado no laboratório.

A preparação do Dacron (poliéster) também envolve uma reação de condensação.

$$n\text{HO}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\text{OH} + n\text{HO}{-}(CH_2)_2{-}\text{OH} \longrightarrow \left(\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2CH_2{-}O\right)_n + nH_2O$$

ácido tereftálico 1,2-etilenoglicol Dacron

Os poliésteres são empregados em fibras, filmes e embalagens plásticas.

[5] Wallace H. Carothers (1896-1937). Químico norte-americano. Além do seu sucesso comercial, o trabalho de Carothers com o náilon é igualado ao de Staudinger ao elucidar as estruturas e propriedades macromoleculares. Carothers suicidou-se aos 41 anos de idade, deprimido pela morte da irmã e convencido do insucesso do seu trabalho.

**Tabela 25.1** Alguns monômeros e seus respectivos polímeros mais comuns

| Monômero | | Polímero | |
|---|---|---|---|
| **Fórmula** | **Nome** | **Nome e fórmula** | **Aplicações** |
| $H_2C{=}CH_2$ | Etileno | Polietileno $\left(CH_2{-}CH_2\right)_n$ | Canos, garrafas, isolantes elétricos, brinquedos |
| $H_2C{=}C(H)(CH_3)$ | Propileno | Polipropileno $\left(CH(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2\right)_n$ | Invólucros para alimentos, tapetes, material de laboratório, brinquedos. |
| $H_2C{=}C(H)(Cl)$ | Cloreto de vinila | Poli(cloreto de vinila) (PVC) $\left(CH_2{-}CH(Cl)\right)_n$ | Canos, calhas, vestuário, pisos, brinquedos |
| $H_2C{=}C(H)(CN)$ | Acrilonitrila | Poliacrilonitrila (PAN) $\left(CH_2{-}CH(CN)\right)_n$ | Tapetes, vestuário |
| $F_2C{=}CF_2$ | Tetrafluoretileno | Politetrafluoretileno (Teflon) $\left(CF_2{-}CF_2\right)_n$ | Revestimento de utensílios de cozinha, isolamento elétrico, veda roscas |
| $H_2C{=}C(COOCH_3)(CH_3)$ | Metilmetacrilato | Poli (metilmetacrilato) (Plexiglas) $\left(CH_2{-}C(COOCH_3)(CH_3)\right)_n$ | Equipamento óptico, mobiliário |
| $H_2C{=}C(H)(C_6H_5)$ | Estireno | Poliestireno $\left(CH_2{-}CH(C_6H_5)\right)_n$ | Caixas, isolamento térmico (baldes de gelo), brinquedos |
| $H_2C{=}C(H){-}C(H){=}CH_2$ | Butadieno | Polibutadieno $\left(CH_2CH{=}CHCH_2\right)_n$ | Pneus, resinas de revestimento |
| Ver estruturas acima | Butadieno e estireno | Borracha de estireno-butadieno (SBR) $\left(CH(C_6H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_n$ | Borracha sintética |

Os chicletes contêm borracha sintética butadieno-estireno.

## 25.3 Proteínas

As ***proteínas*** são *polímeros de aminoácidos* e desempenham um papel fundamental em praticamente todos os processos biológicos. As enzimas, catalisadores das reações bioquímicas, são proteínas. As proteínas participam também de uma grande variedade de funções, como transporte e armazenamento de substâncias vitais, coordenação de movimentos, suporte mecânico e proteção contra doenças. Estima-se que o corpo humano contenha 100 000 proteínas, cada uma delas com uma função fisiológica específica. Como veremos nesta seção, a composição química e a estrutura destes polímeros naturais complexos são os alicereces da suas especificidades.

### Aminoácidos

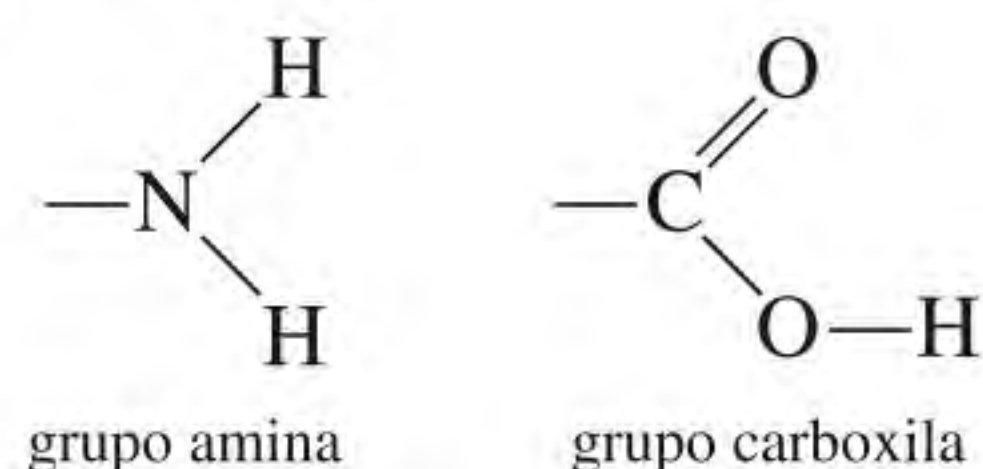
As proteínas têm elevadas massas molares, que variam entre 5000 e $1 \times 10^7$ g, mas a sua composição percentual em massa dos elementos químicos nas proteínas é notavelmente constante: carbono, 50 a 55%; hidrogênio, 7%; oxigênio, 23%; nitrogênio, 16% e enxofre, 1%.



*Elementos constituintes das proteínas.*

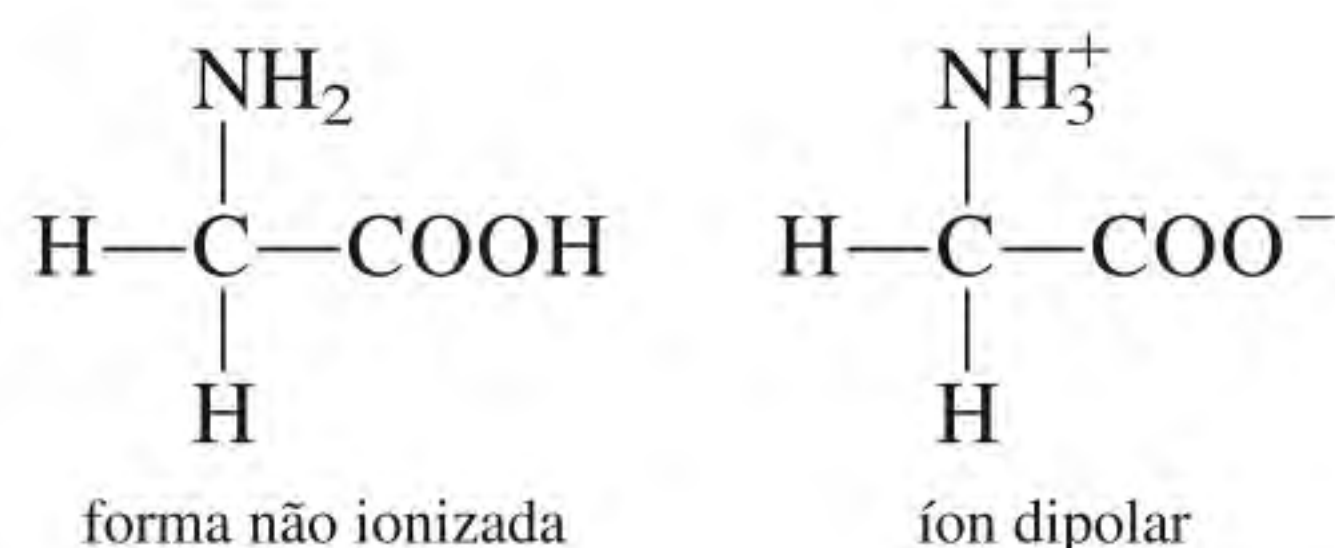
As unidades estruturais básicas das proteínas são os aminoácidos. Um ***aminoácido*** *é um composto que contém pelo menos um grupo amino (—$NH_2$) e um grupo carboxila (—COOH):*

$$-N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \qquad -C\begin{matrix} =O \\ -O-H \end{matrix}$$

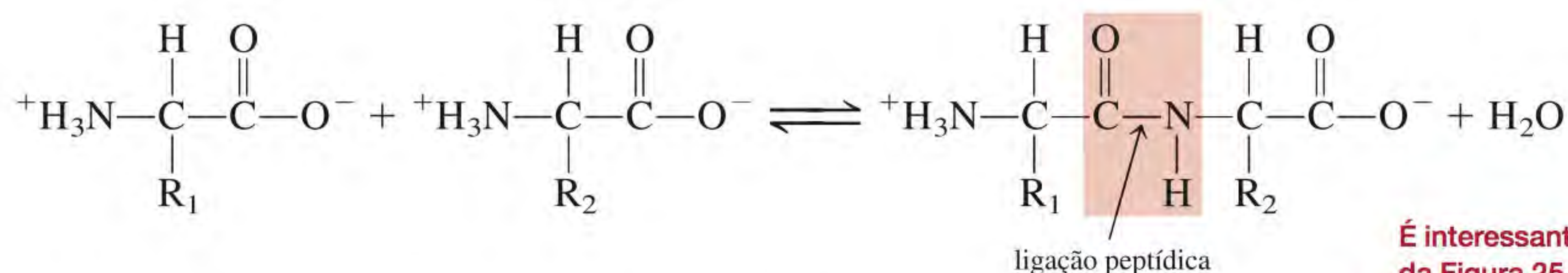
grupo amina    grupo carboxila

Todas as proteínas do corpo humano são construídas utilizando 20 aminoácidos diferentes. A Tabela 25.2 mostra as estruturas destes compostos vitais, com as suas abreviaturas de três letras.

Os aminoácidos em solução, a pH neutro, existem como *íons dipolares*, o que significa que o próton do grupo carboxila migrou para o grupo amino. Considere a glicina, o aminoácido mais simples. A forma não ionizada e o íon dipolar da glicina são:

$$H-\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}-COOH \qquad H-\overset{NH_3^+}{\underset{H}{C}}-COO^-$$

forma não ionizada    íon dipolar

O primeiro passo na síntese de uma molécula de proteína é uma reação de condensação entre o grupo amino de um aminoácido e o grupo carboxila de outro. A molécula formada a partir dos dois aminoácidos chama-se *dipeptídeo* e a ligação que os une chama-se *ligação peptídica*:

$$^+H_3N-\overset{H}{\underset{R_1}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + {}^+H_3N-\overset{H}{\underset{R_2}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \rightleftharpoons {}^+H_3N-\overset{H}{\underset{R_1}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\overset{H}{\underset{R_2}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H_2O$$

ligação peptídica

É interessante comparar esta reação com a da Figura 25.6.

onde $R_1$ e $R_2$ representam um átomo de H ou qualquer outro grupo; —CO—NH— é chamado *grupo amida*. Uma vez que o equilíbrio em uma reação entre dois aminoácidos está deslocado para a esquerda, o processo está acoplado à hidrólise do ATP (ver p. 804).

**Tabela 25.2** Os 20 aminoácidos essenciais aos seres vivos

| Nome | Abreviatura | Estrutura* |
|---|---|---|
| Alanina | Ala | $H_3C-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Arginina | Arg | $H_2N-\underset{\|\|\ NH}{C}-\overset{H}{N}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Asparagina | Asn | $H_2N-\overset{O\ \|\|}{C}-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Ácido aspártico | Asp | $HOOC-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Cisteína | Cys | $HS-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Ácido glutâmico | Glu | $HOOC-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Glutamina | Gln | $H_2N-\overset{O\ \|\|}{C}-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Glicina | Gly | $H-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |
| Histidina | His | $HC=C-CH_2-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ (anel: $HC=C$, $N$, $NH$, $\underset{H}{C}$) |
| Isoleucina | Ile | $H_3C-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{NH_3^+}{C}}-COO^-$ |

* A parte sombreada é o grupo R dos aminoácidos.

**Tabela 25.2** Os 20 aminoácidos essenciais aos seres vivos (*continuação*)

| Nome | Abreviatura | Estrutura* |
|---|---|---|
| Leucina | Leu | $(H_3C)_2CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Lisina | Lys | $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Metionina | Met | $H_3C-S-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Fenilalanina | Phe | $C_6H_5-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Prolina | Pro | $H_2\overset{+}{N}-CH(COO^-)$, com anel $H_2C-CH_2-CH_2$ |
| Serina | Ser | $HO-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Treonina | Thr | $H_3C-CH(OH)-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Triptofano | Trp | indol$-C(=CH-NH)-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Tirosina | Tyr | $HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ |
| Valina | Val | $(H_3C)_2CH-CH(NH_3^+)-COO^-$ |

$^{+}H_3N-CH(CH_3)-CO-O^-$ Alanina

$^{+}H_3N-CH_2-CO-O^-$ Glicina

$^{+}H_3N-CH(CH_3)-CO-NH-CH_2-CO-O^-$ Alanilglicina

$^{+}H_3N-CH_2-CO-NH-CH(CH_3)-CO-O^-$ Glicilalanina

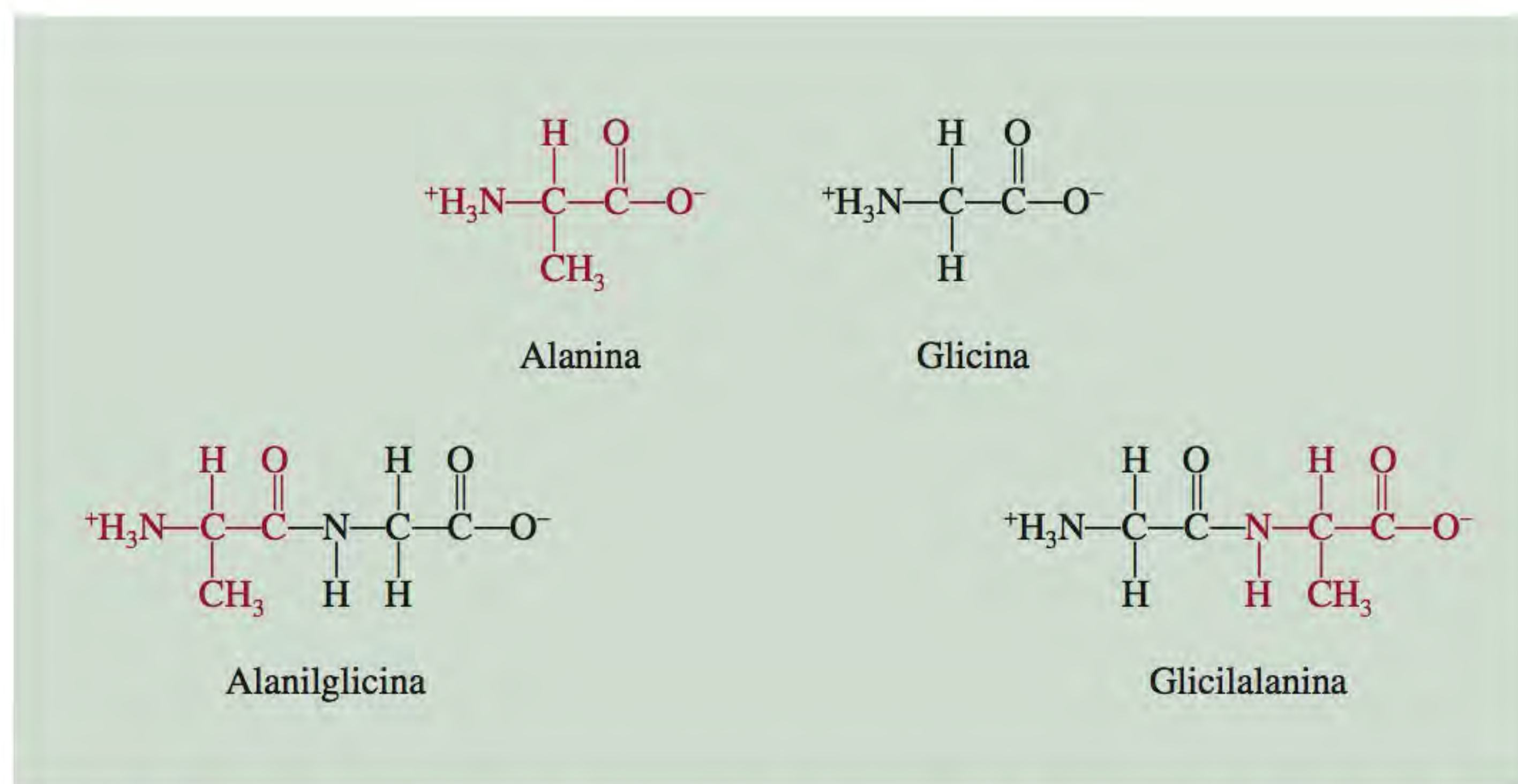



**Figura 25.8** Formação de dois dipeptídeos a partir de dois aminoácidos diferentes. A alanilglicina é diferente da glicilalanina pois só na primeira os grupos amina e metila estão ligados ao mesmo átomo de carbono.

Qualquer uma das extremidades de um dipeptídeo pode envolver-se em uma reação de condensação com outro aminoácido para formar um *tripeptídeo*, depois um *tetrapeptídeo*, etc. O produto final, a molécula de proteína, é um *polipeptídeo*, que também pode ser considerado um polímero de aminoácidos.

Uma unidade de aminoácido em uma cadeia polipeptídica é chamada de *resíduo*. Uma proteína tem em geral 100 ou mais resíduos. Por convenção, a sequência de aminoácidos de uma cadeia polipeptídica é escrita da esquerda para a direita, começando pelo grupo amino terminal e acabando no grupo carboxila terminal. Considere um dipeptídeo formado por glicina e alanina. A Figura 25.8 mostra que a alanilglicina é uma molécula diferente da glicilalanina. Com 20 aminoácidos diferentes, podem ser gerados $20^2$, ou 400 dipeptídeos diferentes. Mesmo para uma proteína muito pequena, como a insulina, que contém apenas 50 resíduos, o número possível de estruturas quimicamente diferentes é da ordem de $20^{50}$ ou $10^{65}$! Este número é incrivelmente grande, sobretudo se pensarmos que o número total de átomos na nossa galáxia é de cerca de $10^{68}$. Com tantas possibilidades de síntese de proteínas, é extraordinário que, geração após geração, as células produzam sempre as mesmas proteínas, cada uma com a sua função fisiológica específica.

## Estrutura das proteínas

O tipo e número de aminoácidos em uma determinada proteína, junto com a sequência ou ordem em que eles se unem, determinam a estrutura da proteína. Em 1930, Linus Pauling e seus colegas realizaram um estudo sistemático da estrutura proteica. Começaram investigando a geometria do grupo básico de repetição, isto é, do grupo amida, que é representado pelas seguintes estruturas de ressonância:

$$-\overset{\overset{\large :\ddot{O}}{\|}}{C}-\ddot{N}(H)- \longleftrightarrow -\overset{\overset{\large :\ddot{O}:^-}{|}}{C}=\overset{+}{N}(H)-$$

Uma vez que é mais difícil torcer uma ligação dupla (ou seja, mais energia é necessária) do que uma ligação simples, os quatro átomos do grupo amida estão todos no mesmo plano (Figura 25.9). A Figura 25.10 mostra os grupos de repetição amida em uma cadeia polipeptídica.

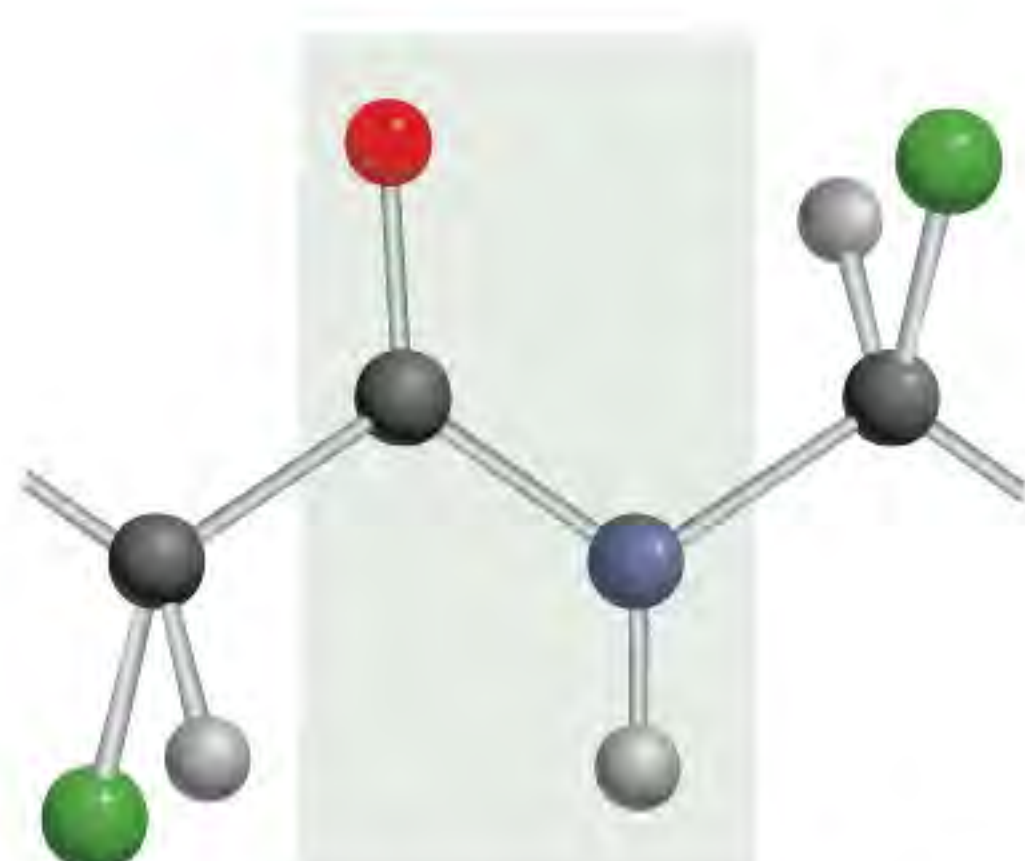
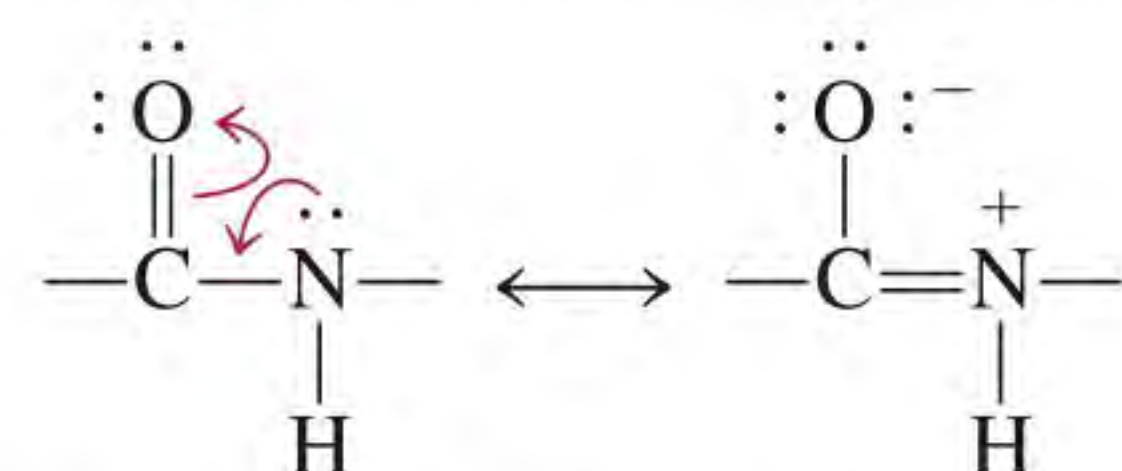



**Figura 25.9** O grupo amida de uma proteína é plano. A rotação em torno da ligação peptídica não é livre devido ao seu caráter de dupla ligação. Os átomos em preto representam o carbono, em azul o nitrogênio, em vermelho o oxigênio, em verde um grupo R e em cinza o hidrogênio.

Com base em modelos e em resultados de difratometria de raios X, Pauling deduziu que as proteínas podem apresentar duas estruturas, designadas por $\alpha$ (ou

```
  H  O      H  O      H  O      H  O
  |  ||     |  ||     |  ||     |  ||
—C—C—N—C—C—N—C—C—N—C—C—N—
  |      |  |      |  |      |  |      |
  R      H  R      H  R      H  H      H
```

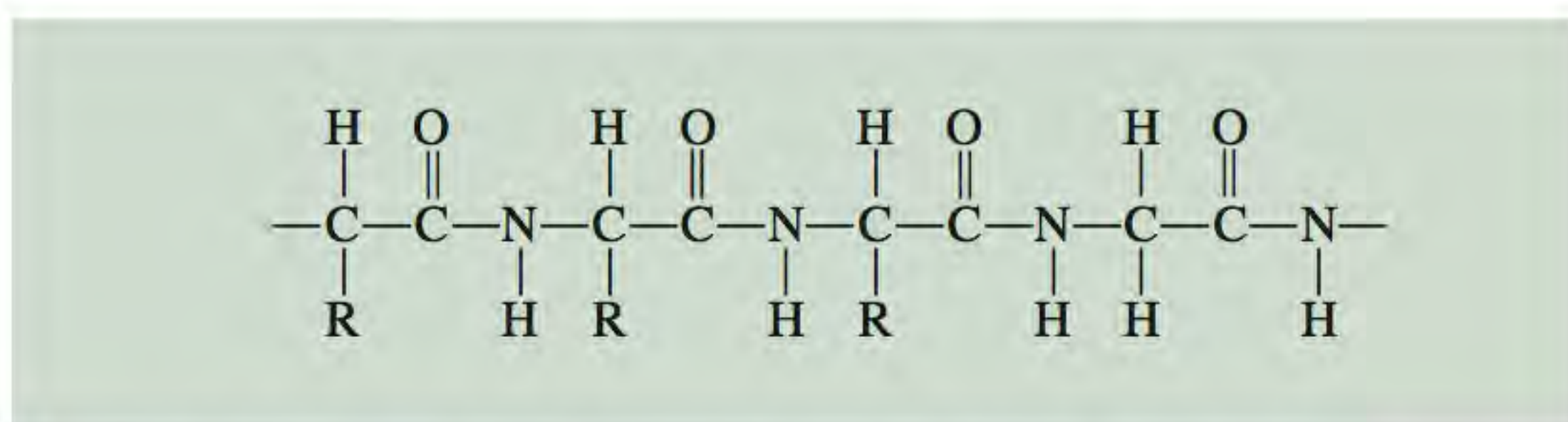



**Figura 25.10** Cadeia polipeptídica. Repare na repetição de grupos amida. O símbolo R representa a parte característica de cada aminoácido. Na glicina, R é simplesmente um átomo de hidrogênio.

**Figura 25.11** Estrutura $\alpha$-hélice de uma cadeia polipeptídica. As esferas em cinza são átomos de hidrogênio. A estrutura é sustentada por ligações de hidrogênio intramoleculares, representadas por linhas pontilhadas. O código de cores é o da Figura 25.9.

*$\alpha$-hélice* e folha *$\beta$-pregueada*. A estrutura $\alpha$-hélice de uma cadeia polipeptídica é apresentada na Figura 25.11. A hélice é estabilizada por ligações de hidrogênio *intramoleculares* entre os grupos NH e CO da cadeia principal, daí resultando a sua forma cilíndrica. Cada grupo CO forma uma ligação de hidrogênio com o grupo NH situado a quatro resíduos de distância na cadeia. Deste modo, todos os grupos CO e NH da cadeia principal participam de ligações de hidrogênio. Os estudos de difração de raios X mostraram que as estruturas de algumas proteínas, entre elas a mioglobina e a hemoglobina, são em grande parte $\alpha$-helicoidais.

A estrutura $\beta$-pregueada é muito diferente da estrutura $\alpha$ porque se assemelha a uma folha e não a um cilindro. As cadeias polipeptídicas estão quase totalmente esticadas e cada cadeia forma muitas ligações de hidrogênio *intermoleculares* com as cadeias adjacentes. A Figura 25.12 mostra os dois tipos de estruturas $\beta$-pregueada, designadas por *paralela* e *antiparalela*. As moléculas da seda dispõem-se segundo a estrutura $\beta$. Uma vez que as suas cadeias polipeptídicas já estão esticadas, a seda não apresenta elasticidade nem é muito deformável, mas é muito resistente devido às ligações de hidrogênio intermoleculares.

É conveniente considerar quatro níveis de organização da estrutura das proteínas. A *estrutura primária* consiste na sequência de aminoácidos da proteína. A *estrutura secundária* engloba as partes das cadeias polipeptídicas que estão estabilizadas pelas ligações de hidrogênio entre os grupos CO e NH do esqueleto, por exemplo, da $\alpha$-hélice. A *estrutura terciária* refere-se à estrutura tridimensional global estabilizada por forças de dispersão, ligações de hidrogênio e outras forças intermoleculares. Ela difere da estrutura secundária porque os aminoácidos que participam destas interações podem estar bastante afastados na cadeia polipeptídica. Uma proteína pode ser constituída por mais de uma cadeia polipeptídica. Assim, além das interações *dentro* da mesma cadeia, que dão origem às estruturas secundária e terciária, pode haver também interações *entre* cadeias. O arranjo espacial global das cadeias polipeptídicas é designado por *estrutura quaternária*. Por exemplo, a molécula de hemoglobina consiste em quatro cadeias de polipeptídeos, ditas *subunidades*. Estas subunidades mantêm--se unidas por forças de van der Waals e por forças iônicas (Figura 25.13).

**As forças intermoleculares desempenham um papel importante na estrutura secundária, terciária e quaternária das proteínas.**

O trabalho de Pauling sobre a química das proteínas foi um grande êxito, pois mostrou, pela primeira vez, como prever a estrutura de uma proteína partindo exclusivamente do conhecimento da geometria das suas unidades constituintes, os aminoácidos. Contudo, há muitas proteínas cujas estruturas não correspondem ao tipo $\alpha$-hélice nem ao tipo $\beta$. Sabe-se hoje que as estruturas tridimensionais destes biopolímeros são sustentadas por diversos tipos de forças intermoleculares, além das ligações de hidrogênio (Figura 25.14). O equilíbrio delicado entre as diversas interações pode ser apreciado por meio de um exemplo: se o resíduo ácido glutâmico, existente em duas das quatro cadeias polipeptídicas da hemoglobina, for substituído por valina, outro aminoácido, as moléculas da hemoglobina agregam-se, formando polímeros insolúveis, o que causa uma doença, a anemia falciforme (ver o texto *Química em Ação* na página 1074).

Paralela

Antiparalela

(a)

(b)

**Figura 25.12** Ligações de hidrogênio (a) em uma estrutura folha $\beta$-pregueada paralela, em que todas as cadeias polipeptídicas estão orientadas na mesma direção, e (b) em uma estrutura folha $\beta$-pregueada antiparalela, em que as cadeias polipeptídicas adjacentes estão orientadas em direções opostas. O código de cores é o da Figura 25.9.

Apesar de todas as forças que dão às proteínas a sua estabilidade estrutural, a maior parte delas tem um certo grau de flexibilidade. As enzimas, por exemplo, são suficientemente flexíveis para alterar a sua geometria de modo a moldarem-se a substratos de diversos tamanhos e formas. Outro exemplo interessante da flexibilidade das proteínas é a ligação da hemoglobina ao oxigênio. Cada uma das quatro cadeias polipeptídicas da hemoglobina contém um grupo heme, que pode ligar-se a uma molécula de oxigênio (ver Seção 23.7). Na desoxi-hemoglobina, a afinidade de cada um dos grupos heme pelo oxigênio é aproximadamente a mesma. Contudo, logo que um dos grupos heme é oxigenado, as afinidades dos outros três grupos heme aumentam consideravelmente. Este fenômeno, chamado de *cooperatividade*, torna a hemoglobina uma substância particularmente adequada para a captação de oxigênio nos pulmões. De modo análogo, logo que uma molécula de hemoglobina libera uma molécula de oxigênio (para a mioglobina nos tecidos), as outras três moléculas de oxigênio são liberadas com mais facilidade ainda. A natureza cooperativa da coordenação com o oxigênio é tal que a informação sobre a presença (ou ausência) de moléculas de oxigênio é transmitida de uma subunidade para outra ao longo das cadeias polipeptídicas. Este processo só é possível devido à flexibilidade da estrutura tridimensional (Figura 25.15). Acredita-se que o raio do íon $Fe^{2+}$ é demasiado grande para que ele se encaixe no anel porfirínico da desoxi-hemoglobina. Quando $O_2$ se liga a $Fe^{2+}$, porém, o íon diminui de alguma forma, de modo que ele consegue se encaixar no plano do anel. À medida que o íon desliza para

Ala
His
Val
Pro
Estrutura primária
Estrutura secundária
Estrutura terciária
Estrutura quaternária

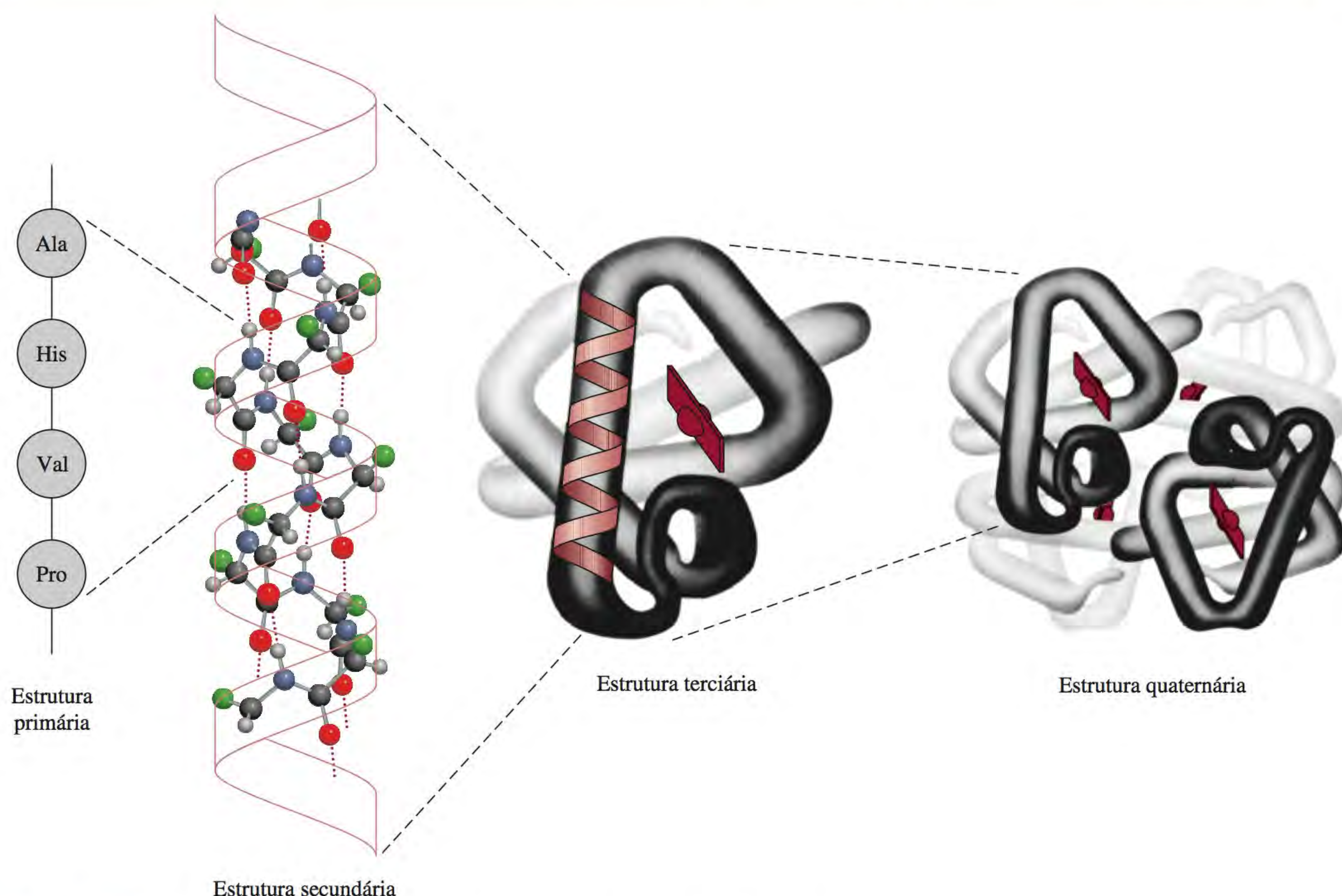



**Figura 25.13** Estruturas primária, secundária, terciária e quaternária da molécula de hemoglobina.

dentro do anel, ele puxa o resíduo de histidina em direção ao anel, e assim inicia uma série de alterações estruturais que são transmitidas de uma subunidade para outra. Embora não sejam completamente conhecidos os detalhes destas alterações, os bioquímicos acreditam que é altamente provável que seja deste modo que a coordenação de uma molécula de oxigênio com o grupo heme afeta outro grupo heme. As alterações estruturais afetam drasticamente a afinidade dos demais grupos heme pelas moléculas de oxigênio.

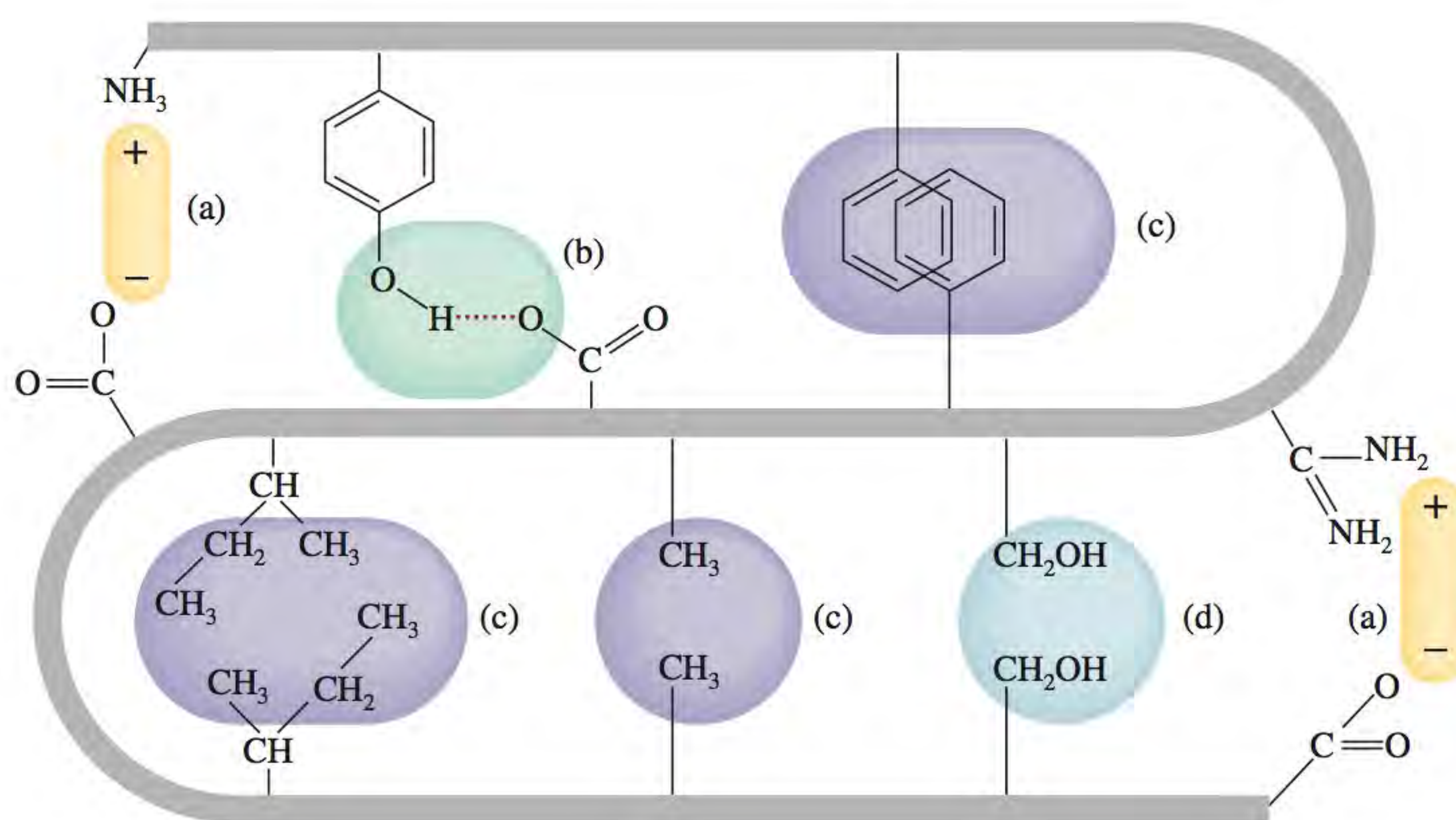



**Figura 25.14** Forças intermoleculares em uma molécula de proteína: (a) forças iônicas, (b) ligações de hidrogênio, (c) forças de dispersão e (d) forças dipolo-dipolo.

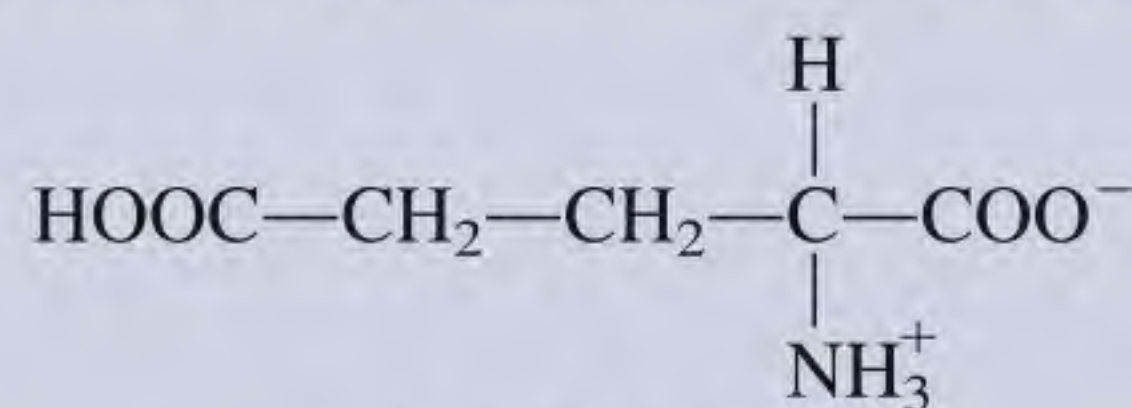
QUÍMICA EM AÇÃO

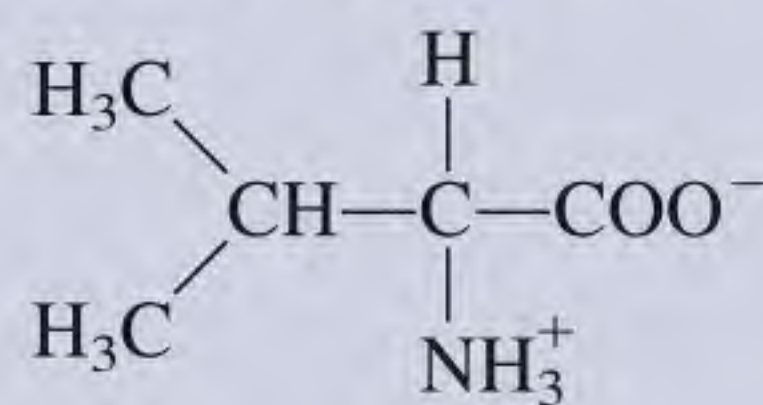
## Anemia falciforme – uma doença molecular

A anemia falciforme é uma doença hereditária em que células vermelhas do sangue, anormalmente deformadas, restringem o fluxo de sangue a órgãos vitais do corpo humano, causando inchaços, dores agudas e, em muitos casos, uma vida mais curta. Atualmente, não há cura para esta doença, mas sabe-se que ela é causada por uma deficiência na hemoglobina, a proteína transportadora de oxigênio das células vermelhas do sangue.

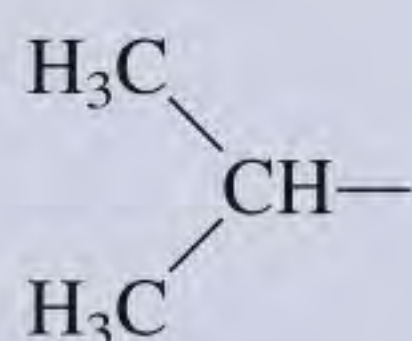
A hemoglobina é uma grande proteína, com massa molar de 65 000 g. A hemoglobina humana normal (HbA) é formada por duas cadeias $\alpha$, cada uma com 141 aminoácidos, e por duas cadeias $\beta$, cada uma com 146 aminoácidos. Estas quatro cadeias polipeptídicas, ou subunidades, mantêm-se unidas por forças iônicas e de van der Waals.

Existem muitas moléculas mutantes de hemoglobina – moléculas com uma sequência de aminoácidos ligeiramente diferente da sequência da HbA. A maioria destas moléculas mutantes de hemoglobina é inofensiva, mas sabe-se que a hemoglobina das células falciformes (HbS) e algumas outras hemoglobinas causam doenças graves. A HbS difere da HbA apenas em um pequeníssimo detalhe. Uma molécula de valina substitui uma molécula de ácido glutâmico em cada uma das cadeias $\beta$:

$$\mathrm{HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{NH_3^+}{\overset{H}{C}}{-}COO^-}$$

ácido glutâmico

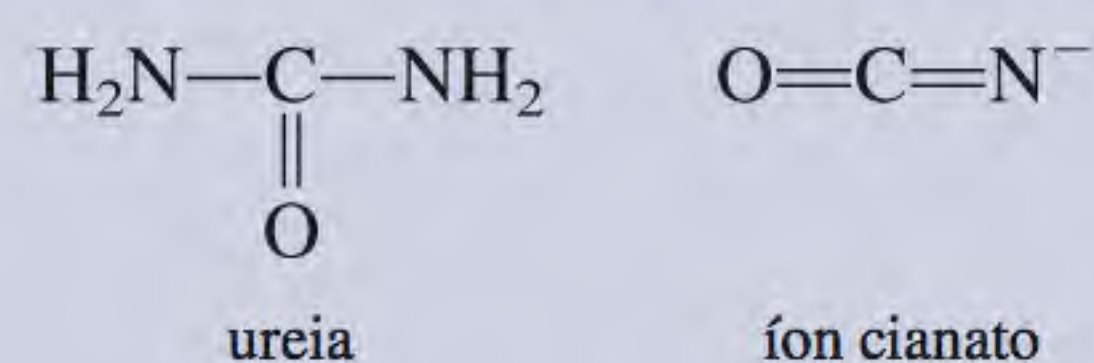
$$\mathrm{(H_3C)_2CH{-}\underset{NH_3^+}{\overset{H}{C}}{-}COO^-}$$

valina

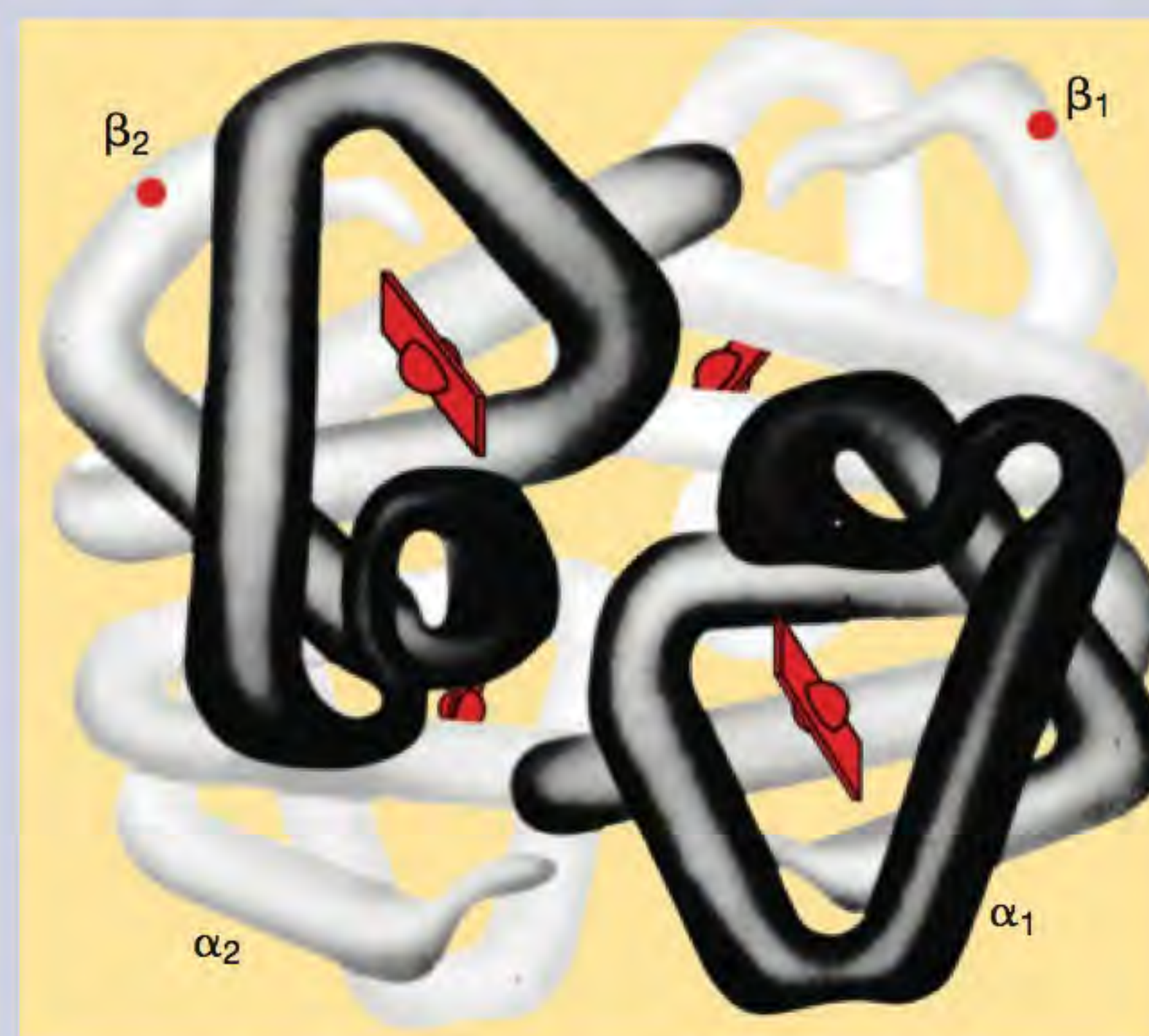
Contudo, esta pequena alteração (dois aminoácidos de 292) tem um profundo efeito na estabilidade da HbS em solução. Os resíduos valina estão situados quase no fim das cadeias $\beta$, com os seus grupos metila formando uma "saliência". Esta parte apolar da valina

$$\mathrm{(H_3C)_2CH{-}}$$

pode atrair outra parte apolar na cadeia $\alpha$ de uma molécula de HbS adjacente por meio de forças de dispersão. Os bioquímicos chamam de *interação hidrofóbica* (ver Capítulo 12) este tipo de atração entre grupos não polares. Gradualmente, um número suficiente de moléculas de HbS agrega-se até formar um "superpolímero".

Uma regra acerca da solubilidade de uma substância é que esta diminui com o aumento de tamanho das suas moléculas, porque o processo de solvatação se torna desfavorável com o aumento da área da superfície molecular. Por esta razão, as proteínas em geral não são muito solúveis em água. Logo, as moléculas de HbS agregadas eventualmente precipitam. O precipitado faz as células vermelhas normais do sangue assumirem a forma de uma foice (ver figura na p. 294). Estas células deformadas entopem os estreitos vasos capilares, restringindo assim o fluxo de sangue para os órgãos do corpo humano. É o reduzido fluxo de sangue que dá origem aos sintomas da anemia falciforme –, que foi designada como uma doença molecular por Linus Pauling, que realizou alguns dos primeiros estudos químicos sobre a sua natureza, porque a ação destrutiva ocorre em nível molecular e a doença é, com efeito, devido a uma deficiência molecular.

Algumas substâncias, como a ureia e o íon cianato,

$$\mathrm{H_2N{-}\underset{\|}{\overset{}{C}}{-}NH_2} \quad (\mathrm{C{=}O}) \qquad \mathrm{O{=}C{=}N^-}$$

ureia — íon cianato

podem quebrar a interação hidrofóbica entre as moléculas HbS e têm sido aplicadas com relativo sucesso para reverter a deformação das células dos glóbulos vermelhos. Estes tratamentos podem aliviar a dor e o sofrimento dos pacientes, mas não impedem que o organismo produza mais HbS. Para curar a anemia falciforme, os pesquisadores devem encontrar uma maneira de alterar a máquina genética que comanda a produção de HbS.



Estrutura global da hemoglobina. Cada molécula de hemoglobina contém duas cadeias $\alpha$ e duas cadeias $\beta$. A estrutura de cada uma das quatro cadeias é semelhante à da molécula de mioglobina e cada uma também contém um grupo heme para coordenar o oxigênio. Na hemoglobina das células falciformes, as regiões defeituosas (os grupos valina) localizam-se próximo das extremidades das cadeias $\beta$, tal como indicado pelos pontos.

Histidina
Anel porfirínico
$Fe^{2+}$
$Fe^{2+}$
Molécula de oxigênio

(a) (b)

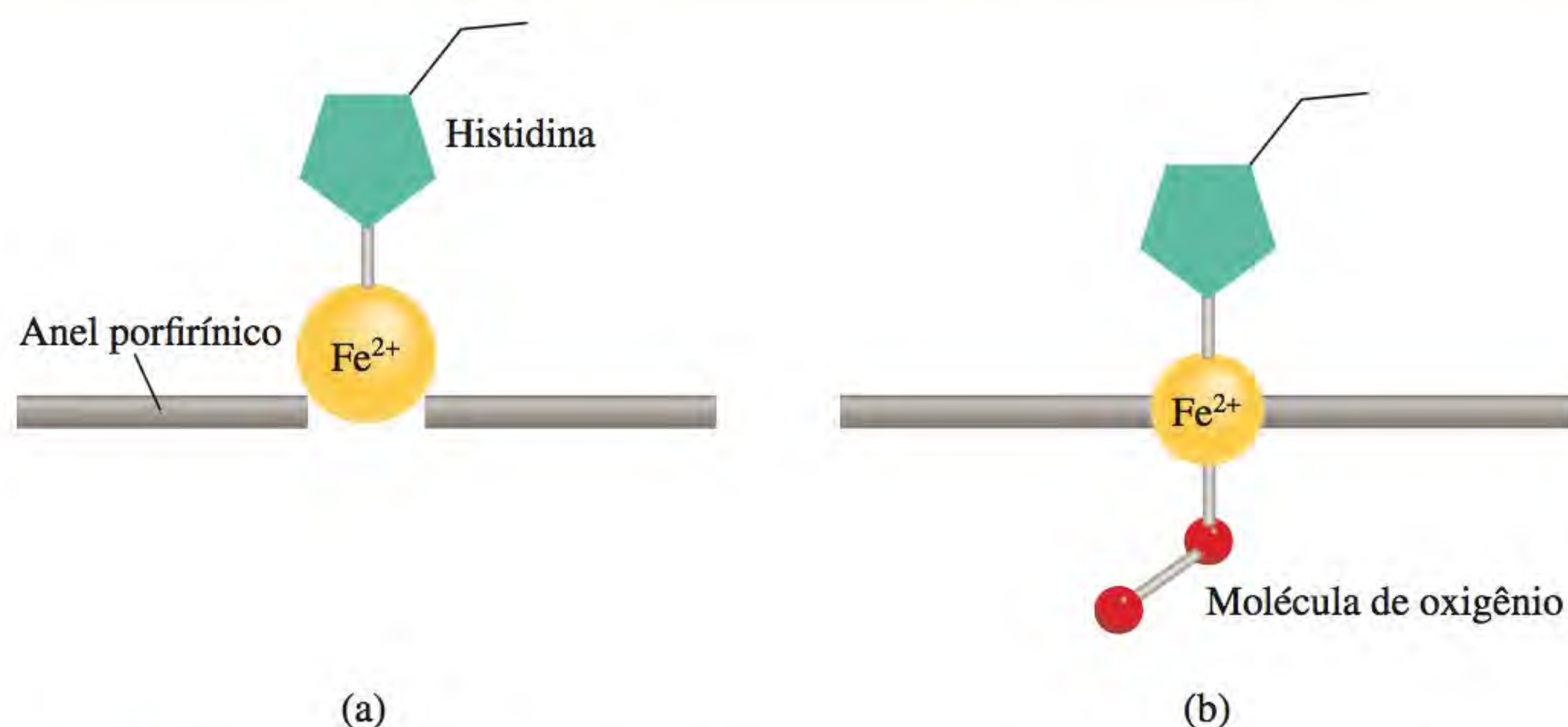



**Figura 25.15** Alterações estruturais que ocorrem quando o grupo heme da hemoglobina se liga a uma molécula de oxigênio. (a) O grupo heme da desoxi-hemoglobina. (b) Oxi-hemoglobina.

Velocidade
Temperatura ótima
Temperatura

**Figura 25.16** Variação da velocidade de uma reação de catálise enzimática com a temperatura. Acima da temperatura ótima, à qual a enzima é mais eficaz, a ação da enzima diminui como consequência da desnaturação.

Quando as proteínas são aquecidas acima da temperatura normal do corpo humano, ficam sujeitas a condições de acidez ou basicidade elevadas ou são tratadas com certos reagentes especiais, ditos *desnaturantes*, elas perdem total ou parcialmente as suas estruturas terciária e secundária. Nestas condições, as proteínas *não exibem mais as suas atividades biológicas normais*, sendo denominadas ***proteínas desnaturadas***. A Figura 25.16 mostra a variação de velocidade com a temperatura para uma reação típica de catálise enzimática. Inicialmente, a velocidade aumenta com a temperatura, como seria de se esperar. Além da temperatura ótima, contudo, a enzima começa a desnaturar e a velocidade diminui rapidamente. Se uma proteína é desnaturada em condições brandas, ela pode muitas vezes regenerar a sua estrutura original após a remoção do desnaturante ou pelo retorno da temperatura ao valor normal. Este processo chama-se de *desnaturação reversível.*

**Cozinhar o ovo desnatura as proteínas da clara.**

## 25.4 Ácidos nucleicos

Os ***ácidos nucleicos*** são *polímeros de alta massa molar que desempenham um papel essencial na síntese das proteínas*. O ***ácido desoxirribonucleico*** **(DNA)** e o ***ácido ribonucleico*** **(RNA)** são *os dois tipos de ácidos nucleicos existentes*. As moléculas de DNA estão entre as maiores moléculas conhecidas, com massas molares que podem ir até $10^{10}$ g. Por outro lado, as moléculas de RNA variam muito em tamanho, tendo algumas delas massa molar de cerca de 25 000 g. Em comparação com as proteínas, que podem conter até 20 aminoácidos diferentes, os ácidos nucleicos têm uma composição razoavelmente simples. Uma molécula de DNA ou de RNA contém apenas quatro unidades diferentes: purinas, pirimidinas, açúcares furanosídicos e grupos fosfato (Figura 25.17). As purinas e as pirimidinas são chamadas de *bases*.

Nos anos 1940, Erwin Chargaff[6] estudou moléculas de DNA obtidas a partir de várias origens e observou certas regularidades. As *regras de Chargaff*, como atualmente se designam as suas conclusões, descrevem estas regularidades:

1. A quantidade de adenina (uma purina) é igual à quantidade de timina (uma pirimidina), isto é, A = T ou A/T = 1.
2. A quantidade de citosina (uma pirimidina) é igual à quantidade de guanina (uma purina), isto é, C = G ou C/G = 1.

[6] Erwin Chargaff (1905-2002). Bioquímico norte-americano de origem austríaca. Chargaff foi o primeiro a mostrar que espécies biológicas diferentes contêm moléculas de DNA diferentes.

| | Encontrado apenas no DNA | Encontrado no DNA e no RNA | Encontrado apenas no RNA |
|---|---|---|---|
| Purinas | | Adenina, Guanina | |
| Pirimidinas | Timina | Citosina | Uracila |
| Açúcares | Desoxirribose | | Ribose |
| Fosfato | | Fosfato | |

**Figura 25.17** Componentes do DNA e do RNA.

Imagem de uma molécula de DNA, obtida no microscópio eletrônico. A estrutura em dupla hélice é evidente. Se as moléculas de DNA de todas as células de um ser humano fossem esticadas e ligadas pelas extremidades, o comprimento dessa cadeia seria 100 vezes a distância da Terra ao Sol!

3. O número total de bases purínicas é igual ao número de bases pirimidínicas, isto é, A + G = C + T.

Em 1953, James Watson[7] e Francis Crick[8], com base em análises químicas e em resultados de difratometria de raios X, concluíram que a molécula de DNA é formada por duas cadeias, ambas enroladas de modo a formar uma dupla hélice. A *unidade repetitiva em cada hélice, o* ***nucleotídeo****, é constituído por uma base, uma desoxirribose e um grupo fosfato* (Figura 25.18).

A chave para a estrutura em dupla hélice do DNA é a formação de ligações de hidrogênio entre as bases de cada uma das cadeias. Embora ligações de hidrogênio possam se formar entre quaisquer *pares de bases*, Watson e Crick verificaram que as combinações mais favoráveis aconteciam entre os pares adenina-timina e citosina-guanina (Figura 25.19). Repare que este esquema é

[7] James Dewey Watson (1928-). Biólogo norte-americano. Watson dividiu o Prêmio Nobel de Medicina de 1962 com Crick e Maurice Wilkins pelo seu trabalho sobre a estrutura do DNA, considerado por muitos o desenvolvimento mais significativo da biologia no século XX.

[8] Francis Harry Compton Crick (1916-2004). Biólogo britânico. Crick começou como físico mas a leitura do livro "O que é a vida" de Erwin Schrödinger (ver Capítulo 7) despertou seu interesse pela biologia. Além de ter contribuído para a elucidação da estrutura do DNA, pelo que foi um dos laureados em 1962 com o Prêmio Nobel de Medicina, Crick deu muitas outras contribuições importantes para o desenvolvimento da biologia molecular.

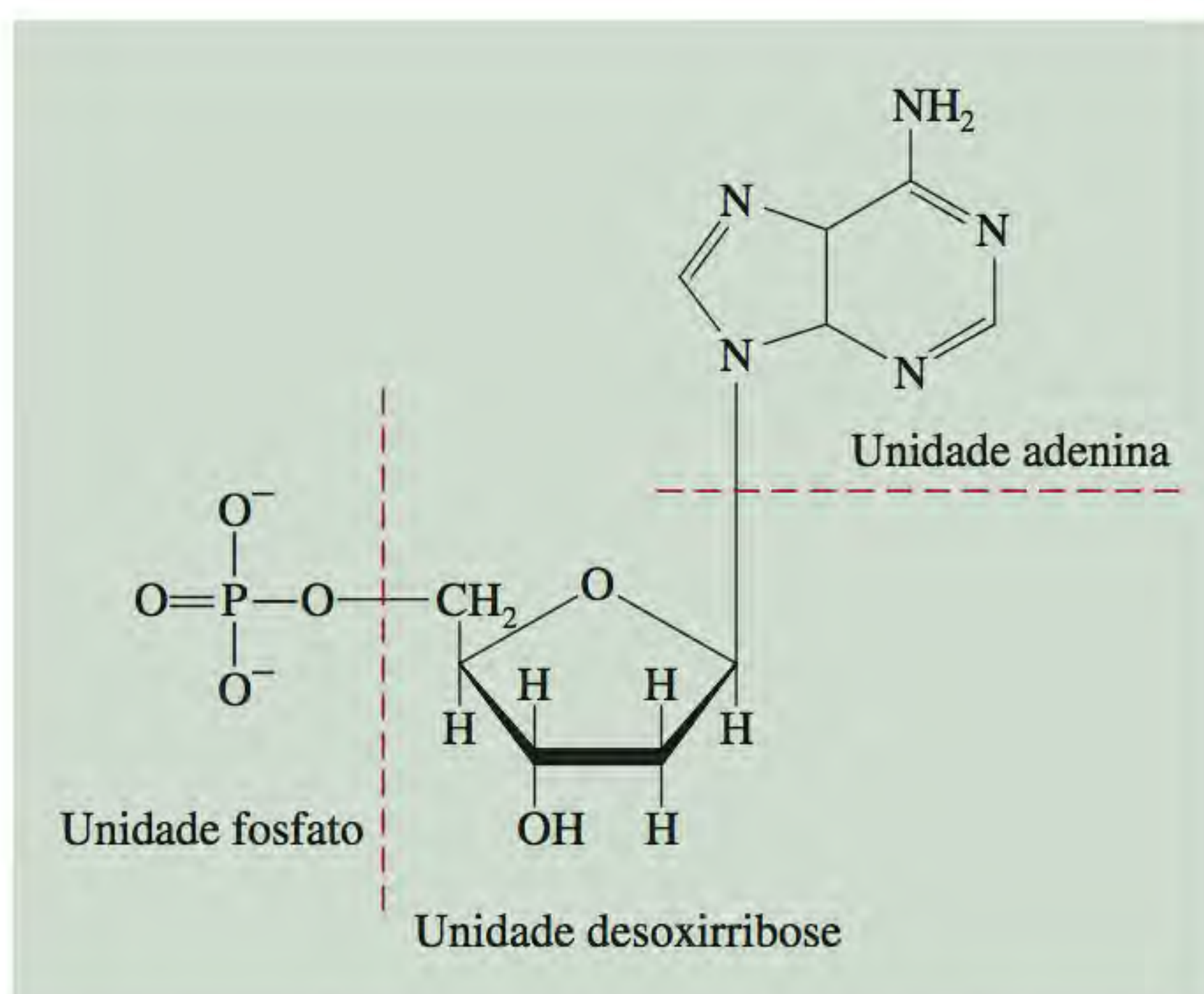



**Figura 25.18** Estrutura de um nucleotídeo, uma das unidades de repetição do DNA.

consistente com as regras de Chargaff, porque cada base purínica está ligada a uma base pirimidínica e vice-versa (A + G = C + T). Outras forças atrativas, como as interações dipolo-dipolo e as forças de van der Waals entre os pares de bases, também contribuem para estabilizar a dupla hélice.

A estrutura do RNA difere da do DNA de várias formas. Em primeiro lugar, e conforme mostrado na Figura 25.17, as quatro bases presentes nas moléculas de RNA são a adenina, a citosina, a guanina e a uracila. Em segundo lugar, o RNA contém o açúcar ribose, em vez da 2-desoxirribose do DNA. Em terceiro lugar, a análise química mostra que a composição do RNA não obedece às regras de Chargaff. Em outras palavras, a razão purina-pirimidina não é igual a 1, como no DNA. Esta e outras evidências excluem uma estrutura em dupla hélice. De

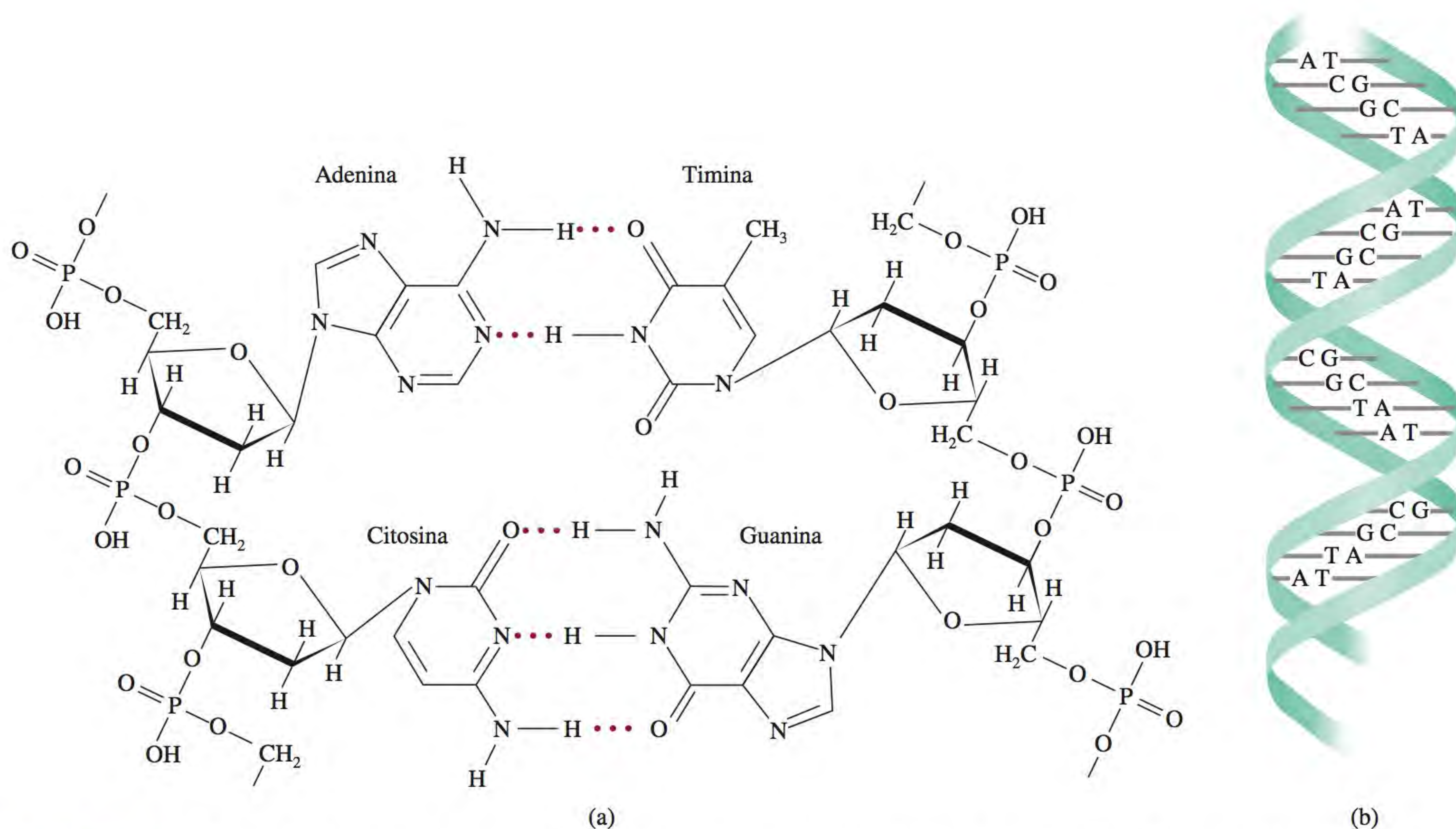



**Figura 25.19** (a) Formação dos pares de bases adenina-timina e citosina-guanina. (b) Estrutura em dupla hélice da molécula de DNA, mantida por ligações de hidrogênio (e por outras forças intermoleculares) entre os pares de bases A-T e C-G.

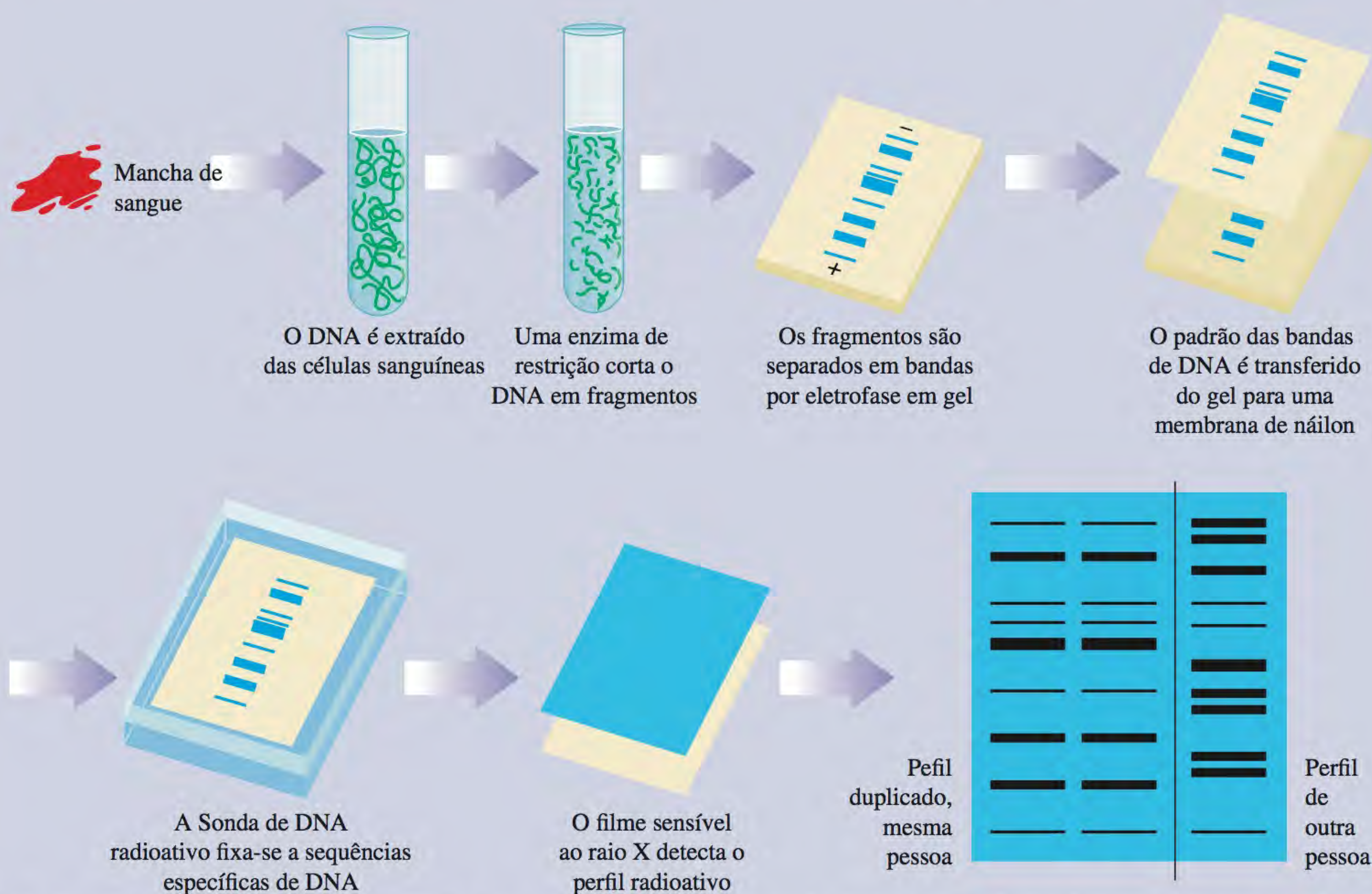
QUÍMICA EM AÇÃO

## Identificação pelo DNA

O patrimônio genético humano, ou *genoma*, consiste em aproximadamente $3 \times 10^9$ nucleotídeos. Estas $3 \times 10^9$ unidades compõem os 23 pares de cromossomos, que são cadeias contínuas de DNA que podem ter de 50 milhões a 500 milhões de nucleotídeos. Codificadas no DNA e armazenadas em unidades, chamadas *genes*, estão as instruções para a síntese das proteínas. Cada um dos 100 000 genes é responsável pela síntese de uma única proteína. Além das instruções para a síntese das proteínas, cada gene contém uma sequência de bases, repetida diversas vezes, sem função conhecida. O que é interessante acerca destas sequências, chamadas de *minissatélites*, é que elas aparecem muitas vezes em localizações diferentes e não apenas em um determinado gene. Cada pessoa tem um número próprio de repetições. Apenas os gêmeos idênticos têm o mesmo número de sequências de minissatélites.

Em 1985, o químico britânico Alec Jeffreys sugeriu que as sequências de minissatélites constituem um meio de identificação, tal como as impressões digitais. Desde então, as *impressões digitais* pelo DNA tornaram-se a grande referência entre os agentes policiais para a identificação de suspeitos de crimes.

Para obter uma impressão digital pelo DNA, um químico necessita de uma amostra de qualquer tecido, como sangue ou sêmen; até mesmo o cabelo e a saliva contêm DNA. Depois, o DNA é extraído no núcleo das células e partido em segmentos pela adição das chamadas enzimas de restrição. Estes segmentos, carregados negativamente, são separados por eletroforese em gel. Os segmentos menores movem-se mais rapidamente do que os maiores e acabam se separando em bandas. As bandas de segmentos de DNA são transferidas do gel para uma membrana plástica, fixando-se assim as suas posições. Adiciona-se então uma sonda de DNA, isto é, um segmento de DNA marcado com um isótopo radioativo. A sonda liga-se aos segmentos que têm uma sequência de DNA complementar. Coloca-se depois um filme sensível aos raios X sobre a folha de plástico, ficando impressos os pontos correspondentes aos segmentos complementares da sonda. São necessárias quatro sondas diferentes para obter um perfil único para cada pessoa. Estima-se que a probabilidade de encontrar perfis idênticos no DNA de duas pessoas escolhidas ao acaso é da ordem de 1 para $10^9$.

O primeiro caso, nos Estados Unidos, de uma pessoa que foi condenada por um crime com a ajuda da identificação pelo DNA remonta a 1987. Hoje, a identificação pelo DNA tornou-se uma ferramenta indispensável para a aplicação da lei.



Procedimento para identificação pelo DNA. O filme revelado mostra a impressão digital pelo DNA, que é comparada com padrões de indivíduos conhecidos.

fato, a molécula de RNA existe como uma cadeia polinucleotídica simples e não como uma dupla hélice. Na realidade, existem três tipos de moléculas de RNA – o RNA *mensageiro* (*m*RNA), o RNA *ribossômico* (*r*RNA) e o RNA *de transferência* (*t*RNA). Estas moléculas são constituídas por nucleotídeos semelhantes mas diferem na massa molar, na estrutura global e nas funções biológicas.

Na década de 1980 descobriu-se que algumas moléculas de RNA podem funcionar como enzimas.

As moléculas de DNA e de RNA dirigem a síntese de proteínas na célula, um assunto que está além do âmbito deste livro. Há livros introdutórios em bioquímica e biologia molecular que explicam este processo.

O texto *Química em Ação* na página 1078 descreve uma técnica usada em investigação criminal baseada no nosso conhecimento sobre a sequência do DNA.

## Resumo de fatos e conceitos

1. Os polímeros são moléculas muito grandes, constituídas por pequenas unidades repetitivas, chamadas de monômeros.
2. As proteínas, os ácidos nucleicos, a celulose e a borracha são polímeros naturais. O náilon, o Dacron e o acrílico são exemplos de polímeros sintéticos.
3. Os polímeros orgânicos podem ser sintetizados via reações de adição ou de condensação.
4. Os estereoisômeros de um polímero constituído por monômeros assimétricos têm propriedades diferentes, dependendo do modo como as unidades se ligam umas às outras.
5. As borrachas sintéticas incluem o policloropreno e o estireno-butadieno, que é um copolímero do estireno e do butadieno.
6. A estrutura determina a função e as propriedades das proteínas. Em grande parte, a ligação de hidrogênio e outras forças intermoleculares determinam a estrutura das proteínas.
7. A estrutura primária de uma proteína é a sua sequência de aminoácidos. A estrutura secundária é a forma definida pelas ligações de hidrogênio entre os grupos CO e NH do esqueleto de aminoácidos. As estruturas terciária e quaternária são os arranjos tridimensionais das proteínas estabilizados por ligações de hidrogênio e por outras forças intermoleculares.
8. Os ácidos nucleicos – DNA e RNA – são polímeros de elevada massa molar, responsáveis pelas instruções genéticas que regem a síntese de proteínas nas células. As unidades constituintes do DNA e do RNA são os nucleotídeos. Cada nucleotídeo do DNA contém uma base purínica ou pirimidínica, uma molécula de desoxirribose e um grupo fosfato. Os nucleotídeos do RNA são semelhantes, mas contêm bases diferentes e ribose em vez de desoxirribose.

## Palavras-chave



## Questões e problemas

### Polímeros orgânicos sintéticos

#### *Questões de revisão*

**25.1** Defina os seguintes termos: monômero, polímero, homopolímero e copolímero.

**25.2** Cite 10 objetos que contenham polímeros orgânicos sintéticos.

**25.3** Calcule a massa molar de uma amostra de polietileno, $\text{+}CH_2—CH_2\text{+}_n$, onde $n = 4600$.

**25.4** Descreva os dois principais mecanismos de síntese de polímeros orgânicos.

**25.5** O que são catalisadores de Ziegler Natta? Qual é o seu papel na síntese de polímeros?

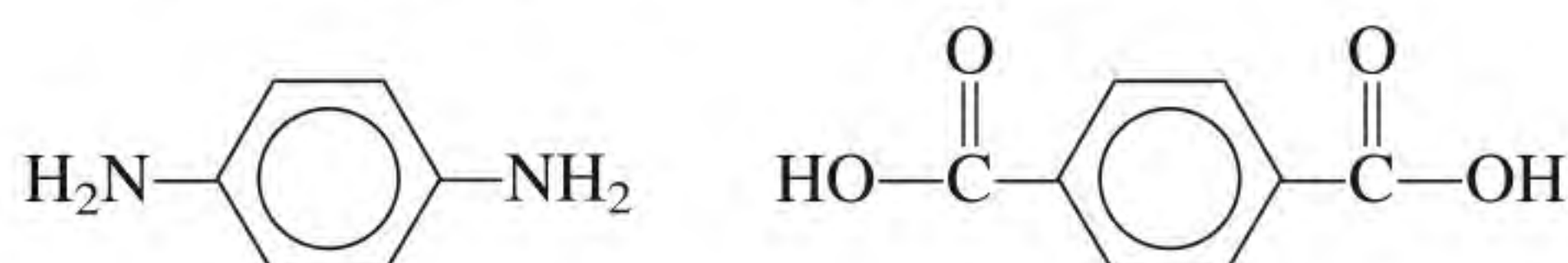
**25.6** No Capítulo 12 estudamos as propriedades coligativas das soluções. Quais destas propriedades são adequadas para a determinação da massa molar de um polímero? Por quê?

*Problemas*

**25.7** O teflon forma-se por uma reação de adição radicalar que envolve o monômero tetrafluoretileno. Escreva o mecanismo da reação.

**25.8** O cloreto de vinila, $H_2C{=}CHCl$, copolimeriza com o 1,1-dicloroetileno, $H_2C{=}CCl_2$, para formar um polímero chamado comercialmente de "Saran". Desenhe a estrutura do polímero, mostrando as unidades repetitivas.

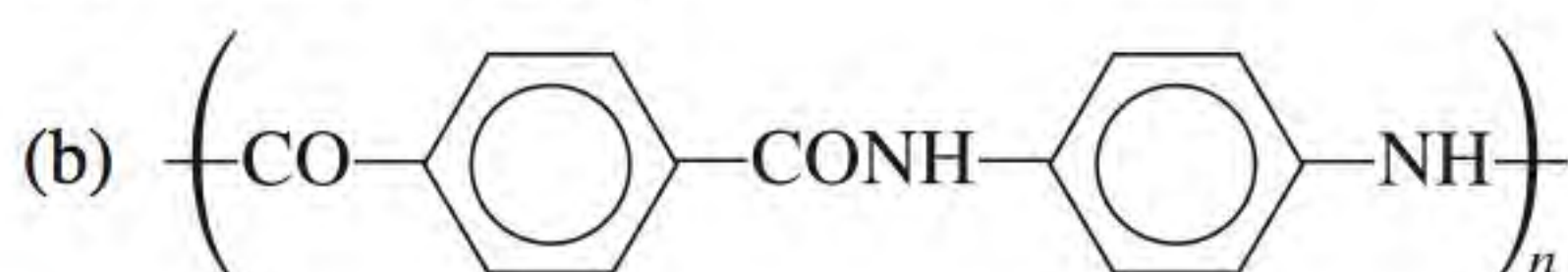
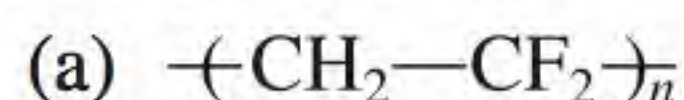
**25.9** O Kevlar é um copolímero utilizado em vestuário à prova de balas e forma-se pela reação de condensação entre os dois monômeros a seguir:

$H_2N{-}C_6H_4{-}NH_2$ $\qquad$ $HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_4{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$

Represente um segmento da cadeia do polímero que mostre várias unidades monoméricas. Escreva a equação da reação de condensação.

**25.10** Descreva a formação do poliestireno.

**25.11** Deduza monômeros plausíveis para os polímeros com as seguintes unidades repetitivas:

(a) $\left(CH_2{-}CF_2\right)_n$

(b) $\left(CO{-}C_6H_4{-}CONH{-}C_6H_4{-}NH\right)_n$

**25.12** Deduza monômeros plausíveis para os polímeros com as seguintes unidades repetitivas:

(a) $\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_n$

(b) $\left(CO\left(CH_2\right)_6NH\right)_n$

## Proteínas

***Questões de revisão***

**25.13** Discuta as características do grupo amida e a sua importância na estrutura das proteínas.

**25.14** O que é a estrutura $\alpha$-hélice de uma proteína?

**25.15** Descreva a estrutura $\beta$-pregueada presente em algumas proteínas.

**25.16** Discuta as principais funções das proteínas nos sistemas vivos.

**25.17** Explique resumidamente o fenômeno da cooperatividade observado na coordenação do oxigênio à hemoglobina.

**25.18** Por que a anemia falciforme é considerada uma doença molecular?

*Problemas*

**25.19** Desenhe as estruturas dos dipeptídeos que podem se formar pela reação entre os aminoácidos glicina e alanina.

**25.20** Desenhe as estruturas dos dipeptídeos que podem se formar pela reação entre os aminoácidos glicina e lisina.

**25.21** O aminoácido glicina pode condensar-se para formar um polímero chamado poliglicina. Desenhe as unidades monoméricas repetitivas.

**25.22** Obtiveram-se os seguintes dados na formação dos produtos de uma reação de catálise enzimática:

| Temperatura (°C) | Velocidade de formação do produto (*M/s*) |
|---|---|
| 10 | 0,0025 |
| 20 | 0,0048 |
| 30 | 0,0090 |
| 35 | 0,0086 |
| 45 | 0,0012 |

Discuta qualitativamente a dependência da velocidade em relação à temperatura. (Não é necessário realizar cálculos.)

## Ácidos nucleicos

***Questões de revisão***

**25.23** Descreva a estrutura de um nucleotídeo.

**25.24** Qual é a diferença entre ribose e desoxirribose?

**25.25** Quais são as regras de Chargaff?

**25.26** Descreva o papel das ligações de hidrogênio na sustentação da estrutura de dupla hélice do DNA.

## Problemas adicionais

**25.27** Discuta a importância das ligações de hidrogênio nos sistemas biológicos. Use proteínas e ácidos nucleicos como exemplos.

**25.28** As proteínas têm estruturas muito variadas, enquanto os ácidos nucleicos têm estruturas mais uniformes. Como você explica esta diferença?

**25.29** As febres superiores a 40°C, se não forem tratadas, podem causar danos cerebrais. Por quê?

**25.30** O ponto de fusão de uma molécula de DNA é a temperatura à qual a dupla hélice se separa. Suponha que você dispõe de duas amostras de DNA. Uma amostra contém 45% de pares C-G e a outra tem 64% de pares C-G. O número total de bases é o mesmo em ambas as amostras. Qual das duas amostras tem o ponto de fusão mais elevado? Por quê?

**25.31** Quando se cortam frutos como maçãs ou peras, as partes expostas começam a ficar acastanhadas. Isto é devido a uma reação de oxidação catalisada por enzimas presentes nos frutos. Às vezes, é possível impedir ou retardar este fenômeno espalhando algumas gotas de suco de limão sobre as superfícies expostas. Qual é a explicação química para esta ação do suco de limão?

**25.32** Podemos escolher entre "carne escura" ou "carne branca" quando comemos peru. Explique a causa das diferentes cores da carne. (*Sugestão:* a atividade metabóli-

ca dos músculos do peru é muito intensa e necessita de mais oxigênio.)

**25.33** O náilon pode ser facilmente destruído por ácidos fortes. Dê uma explicação química para esta destruição. (*Sugestão:* os produtos são os materiais de partida da polimerização.)

**25.34** Apesar do que se lê em certos romances de ficção e do que se vê em filmes de terror, é muito pouco provável que os insetos possam atingir o tamanho do ser humano. Por quê? (*Sugestão:* os insetos não têm moléculas de hemoglobina no seu sangue.)

**25.35** Quantos tripeptídeos diferentes podem ser formados pela lisina e alanina?

**25.36** A análise química mostra que a hemoglobina contém em massa 0,34% de ferro. Qual é a massa molar mínima da hemoglobina? A massa molar experimental da hemoglobina é quatro vezes este valor mínimo. Que conclusão você tira deste fato?

**25.37** O enrolamento de uma cadeia polipeptídica depende não só dos seus aminoácidos, mas também da natureza do solvente. Discuta os tipos de interações que podem ocorrer entre as moléculas de água e os resíduos de aminoácidos da cadeia polipeptídica. Que grupos ficam expostos no exterior da proteína em contato com a água e quais ficam confinados no interior da proteína?

**25.38** Quais são as forças intermoleculares responsáveis pela agregação de moléculas de hemoglobina, a qual é a causadora da anemia falciforme? (*Sugestão:* ver texto *Química em Ação* na página 1074.)

**25.39** Desenhe estruturas dos nucleotídeos que contenham os seguintes componentes: (a) desoxirribose e citosina, (b) ribose e uracila.

**25.40** A hidrólise de um nonapeptídeo (contendo nove resíduos de aminoácidos), isolado do cérebro de um rato, produziu os seguintes peptídeos menores: Gly-Ala-Phe, Ala-Leu-Val, Gly-Ala-Leu, Phe-Glu-His e His-Gly-Ala. Reconstrua a sequência de aminoácidos no nonapeptídeo e justifique suas escolhas. (Não esqueça de que a escrita de polipeptídeos obedece a uma convenção.)

**25.41** A pH neutro, os aminoácidos existem como íons dipolares. Usando a glicina como exemplo, e sabendo que o p$K_a$ do grupo carboxila é 2,3 e que o do grupo amônio é 9,6, preveja a forma predominante da molécula a pH 1,0, 7,0 e 12,0. Justifique as suas respostas utilizando a Equação (16.4).

**25.42** Em "Alice do Outro Lado do Espelho", de Lewis Caroll, Alice questiona se "o leite do outro lado do espelho" é apropriado para beber. Baseando-se nos seus conhecimentos sobre quiralidade e atividade enzimática, comente a validade das preocupações de Alice.

**25.43** O náilon foi concebido para ser uma seda sintética. (a) A massa molar média de uma amostra de náilon 66 é 12 000 g/mol. Quantas unidades monoméricas há nesta amostra? (b) Que parte da estrutura do náilon é semelhante à estrutura de um polipeptídeo? (c) Quantos tripeptídeos diferentes (feitos de três aminoácidos) podem se formar a partir dos aminoácidos alanina (Ala), glicina (Gly) e serina (Ser), que são os principais aminoácidos da seda?

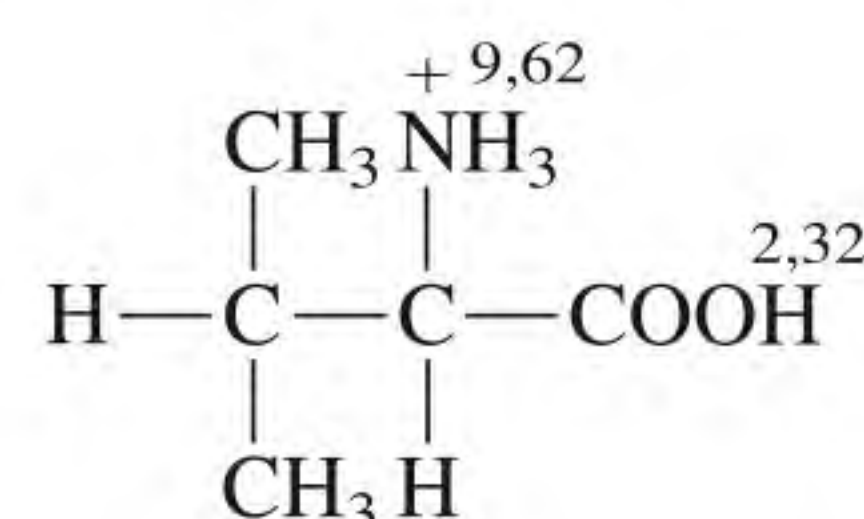
**25.44** A variação de entalpia na desnaturação de uma certa proteína é 125 kJ/mol. Se a variação de entropia for de 397 J/K · mol, calcule a temperatura mais baixa em que a proteína desnatura espontaneamente.

**25.45** Os cristais de desoxi-hemoglobina tornam-se quebradiços quando expostos ao oxigênio. Pelo contrário, os cristais de desoximioglobina não são alterados pelo oxigênio. Explique. (A mioglobina é constituída por apenas uma das quatro subunidades, ou cadeias polipeptídicas, da hemoglobina.)

**25.46** As estruturas $\alpha$-hélice e folha-$\beta$ prevalecem nas proteínas. Qual é a característica comum que elas possuem que as torna adequadas para desempenhar esta função?

**25.47** Na síntese das proteínas, a seleção de um dado aminoácido é determinada pelo código genético, ou uma sequência de três bases no DNA. Uma sequência de apenas duas bases determinaria sem ambiguidades a seleção de 20 aminoácidos encontrados nas proteínas? Explique.

**25.48** Considere o aminoácido completamente protonado valina:

```
        + 9,62
   CH3  NH3
    |    |          2,32
H — C —— C — COOH
    |    |
   CH3   H
```

onde os números indicam os valores de p$K_a$. (a) Qual dos dois grupos ($-\overset{+}{N}H_3$ ou $-COOH$) é mais ácido? (b) Calcule a forma predominante da valina a pH 1,0, 7,0 e 12,0. (c) Calcule o ponto isoelétrico da valina. (*Sugestão:* ver Problema 16.137.)

**25.49** Considere a formação de uma proteína dimérica

$$2P \longrightarrow P_2$$

A 25°C, temos $\Delta H° = 17$ kJ/mol e $\Delta S° = 65$ J/K · mol. A dimerização é favorecida a esta temperatura? Comente os efeitos de uma diminuição da temperatura. O seu resultado explica por que algumas enzimas perdem a sua atividade sob condições frias?

**25.50** As medições das massas molares desempenham um importante papel na caracterização das soluções de polímeros. A massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) é definida pela massa molar total (dada por $\Sigma N_i M_i$) dividida pelo número total de moléculas:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

onde $N_i$ é o número de moléculas com a massa molar $M_i$. Outra definição importante é a massa molar ponderada média ($\overline{M}_w$) onde

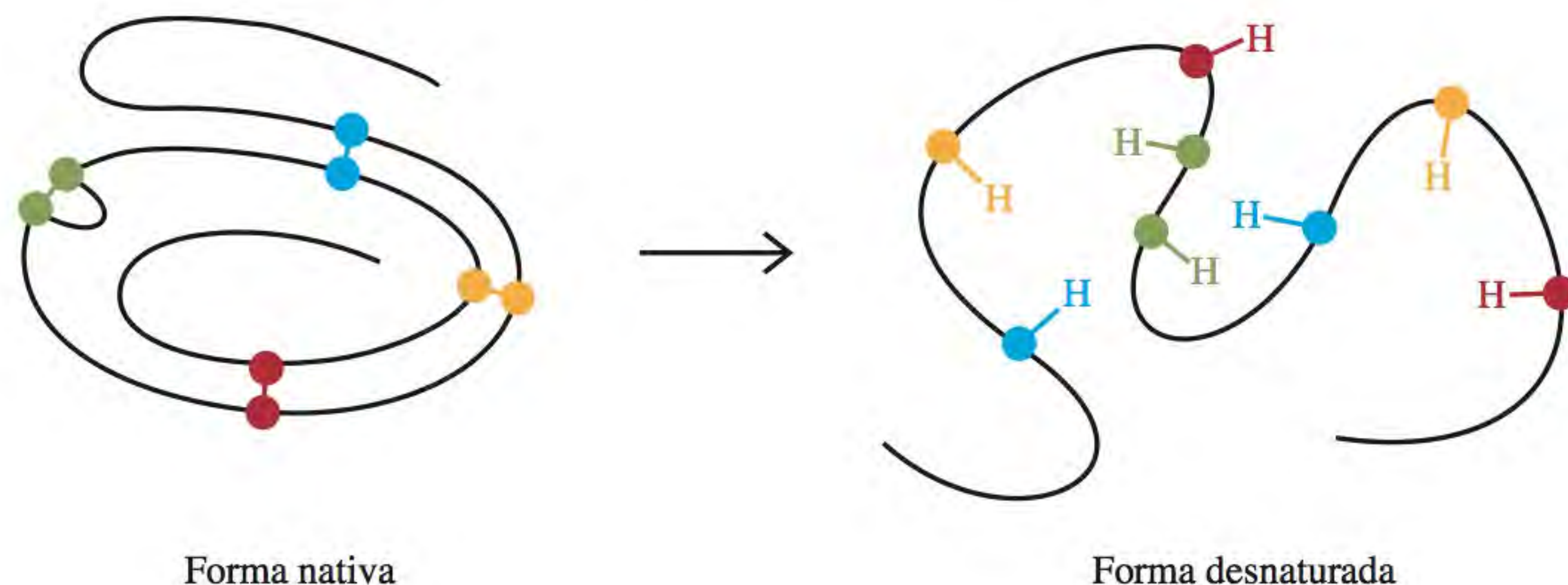
$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

A diferença entre estas duas definições é a de que $\overline{M}_w$ se baseia em medições experimentais que são afetadas pelo tamanho das moléculas. (a) Considere uma solução contendo cinco moléculas com as massas molares 1,0, 3,0, 4,0, 4,0 e 6,0 kg/mol. Calcule $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$. (b) $\overline{M}_w$ é sempre maior do que $\overline{M}_n$ porque é o termo ao quadrado na definição. Contudo, se todas as moléculas tiverem uma massa molar idêntica, então teremos $\overline{M}_n = \overline{M}_w$. Demonstre que este é o caso se tivermos quatro moléculas com a mesma massa molar de 5 kg/mol. (c) Explique como uma comparação destas duas massas molares médias fornece informações sobre a distribuição do tamanho de polímeros sintéticos como o polietileno e o poli(cloreto de vinila). (d) As proteínas como a mioglobina e o citocromo *c* têm $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ iguais, ao passo que esse não é o caso da hemoglobina. Justifique.

**25.51** O diagrama (esquerda) mostra a estrutura da enzima ribonuclease na sua forma original. A estrutura tridimensional da proteína é em parte mantida pelas ligações dissulfeto (–S–S–) entre os resíduos de aminoácidos (cada esfera em cinza representa um átomo de S). Utilizando determinados desnaturantes, a estrutura compacta é destruída e as ligações dissulfeto são reduzidas a grupos sulfidrila (–SH) mostrados à direita da seta. (a) Descreva o esquema das ligações na ligação dissulfeto em termos de hibridização. (b) Qual é o aminoácido da Tabela 25.2 que contém o grupo –SH? (c) Preveja os sinais de $\Delta H$ e $\Delta S$ para o processo de desnaturação. Se a desnaturação for induzida por uma alteração da temperatura, mostre por que uma elevação da temperatura favoreceria a desnaturação. (d) Os grupos sulfidrila podem ser oxidados (isto é, removendo os átomos de H) para formar as ligações dissulfeto. Se a formação destas ligações for totalmente aleatória entre quaisquer dois grupos –SH, qual é a fração das estruturas regeneradas da proteína que corresponde à forma original? (e) Uma forma eficaz de remover o cheiro de um cão que tenha sido atingido pelo líquido ejetado por um gambá é esfregar as áreas afetadas com uma solução de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio. Qual é a base química para esta ação? (*Sugestão:* Um dos componentes odoríferos da secreção de um gambá é 2-buteno-1-tiol, $CH_3CH{=}CHCH_2SH$.)

H H H H H H H H

Forma nativa

Forma desnaturada

## Interpretação, modelagem & estimativa

**25.52** Pressuponha que a energia das ligações de hidrogênio por par de bases é 10 kJ/mol. Dadas duas cadeias complementares de DNA contendo cada uma 10 pares de bases, estime a razão de duas cadeias separadas para uma dupla hélice com ligações de hidrogênio em uma solução a 300 K. A razão para um único par é dada pela fórmula $\exp(-\Delta E/RT)$, em que $\Delta E$ é a energia da ligação de hidrogênio por par de bases, $R$ é a constante dos gases e $T$ é a temperatura em kelvins.

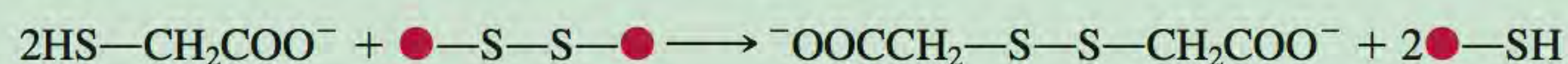
**25.53** A distância média entre pares de bases medida paralelamente ao eixo de uma molécula de DNA é 3,4 Å (ver Figura 25.19). A massa molar média de um par de nucleotídeos é 650 g/mol. Estime o comprimento em centímetros de uma molécula de DNA com a massa molar de $5{,}0 \times 10^9$ g/mol.

MISTÉRIO QUÍMICO

## Uma história de encaracolar os cabelos

Há muitos séculos as pessoas já experimentam maneiras de alterar o aspecto dos seus cabelos. Hoje, conseguir um permanente duradouro é um processo de rotina, que pode ser realizado em um cabeleireiro ou mesmo em casa. A transformação de um cabelo liso em um cabelo ondulado é uma aplicação prática da desnaturação e renaturação de proteínas.

O cabelo contém uma classe especial de proteínas, chamadas *queratinas*, que também estão presentes na lã, nas unhas, nos cascos e nos chifres. Estudos por raios X mostraram que as queratinas são constituídas por $\alpha$-hélices enroladas de modo a formar uma super-hélice. As ligações dissulfeto (—S—S—) que mantêm as $\alpha$-hélices unidas são responsáveis pelo aspecto do cabelo. A figura na página 1085 mostra os passos básicos envolvidos em um permanente. Se começarmos com cabelo liso, as ligações dissulfeto são primeiro reduzidas a grupos sulfidrila (—SH)

$$2HS—CH_2COO^- + ●—S—S—● \longrightarrow {}^-OOCCH_2—S—S—CH_2COO^- + 2●—SH$$

onde as esferas representam diferentes moléculas de proteínas unidas pelas ligações dissulfeto. O tioglicolato ($HS—CH_2COO^-$) é o agente redutor. O cabelo reduzido é então enrolado e arrumado conforme desejado. Em seguida, o cabelo é tratado com um oxidante para reformar as ligações dissulfeto. Uma vez que as ligações S—S são agora formadas entre outras posições das cadeias polipeptídicas, o resultado é um novo tipo de cabelo, com cachos.

Este processo envolve a desnaturação e renaturação das queratinas. Embora as ligações dissulfureto nas proteínas renaturadas tenham se formado em outras posições, não há qualquer consequência biológica, porque as queratinas do cabelo não têm uma função específica. A palavra "permanente" só se aplica à porção de cabelo tratada com os agentes redutor e oxidante e os cachos duram apenas até que queratina nova e não tratada venha substituir a anterior.

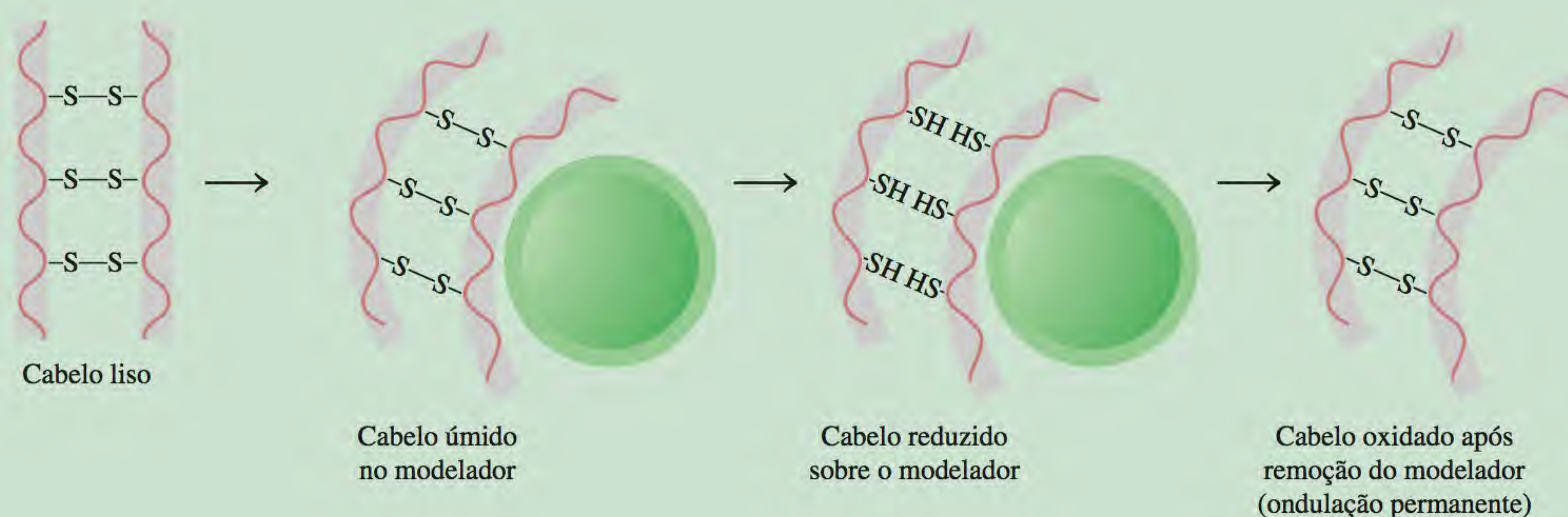
### Questões químicas

1. Descreva a ligação —S—S—.
2. Quais são os números de oxidação de S na ligação dissulfeto e no grupo sulfidrila?

Cabelo liso

Cabelo úmido
no modelador

Cabelo reduzido
sobre o modelador

Cabelo oxidado após
remoção do modelador
(ondulação permanente)

3. As $\alpha$-hélices também estão unidas por ligações de hidrogênio, além das ligações dissulfeto. Com esta informação, explique por que o cabelo encaracola um pouco quando está molhado.
4. O cabelo cresce cerca de 15 cm por ano. Sabendo que a distância vertical entre duas voltas da $\alpha$-hélice é 5,4 Å (1 Å = $10^{-8}$ cm), calcule quantas voltas se formam por segundo.
5. Na década de 1980, uma inglesa rica morreu após uma doença prolongada. A autópsia revelou que a causa de morte foi envenenamento com arsênico. A polícia suspeitou que fora o marido quem lhe administrara o veneno. No ano anterior à sua morte, a senhora fez sozinha três visitas de um mês a amigos nos Estados Unidos. Explique como a análise forense no final ajudou a polícia a sustentar a sua acusação contra o marido. [(*Sugestão:* o envenenamento com arsênico foi discutido no *Mistério Químico* do Capítulo 4 (p. 170). Há estudos que mostram que algumas horas após a ingestão de apenas 3 mg de trióxido de arsênico ($As_2O_3$), o arsênico entra na corrente sanguínea e vai até o cabelo em crescimento, onde se acumula. Quando da sua morte, a senhora tinha o cabelo até os ombros.]

# 1 Origem dos nomes dos elementos*

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Data da descoberta | Descobridor e nacionalidade*** | Origem |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Actínio | Ac | 89 | (227) | 1899 | A. Debierne (Fr.) | Gr. *aktis,* feixe ou raio |
| Alumínio | Al | 13 | 26,98 | 1827 | F. Woehler (Ale.) | Alúmen, o composto de alumínio no qual ele foi descoberto; derivado do L. *alumen*, sabor adstringente |
| Amerício | Am | 95 | (243) | 1944 | A. Ghiorso (EUA)<br>R. A. James (EUA)<br>G. T. Seaborg (EUA)<br>S. G. Thompson (EUA) | As Américas |
| Antimônio | Sb | 51 | 121,8 | Antigo | | L. *antimonium (anti,* oposto de; *monium,* condição isolada), assim chamado porque é uma substância tangível (metálica) que se combina prontamente; símbolo L. *stibium*, marca |
| Argônio | Ar | 18 | 39,95 | 1894 | Lorde Raleigh (GB)<br>Sir William Ramsay (GB) | Gr. *argos*, inativo |
| Arsênio | As | 33 | 74,92 | 1250 | Albertus Magnus (Ale.) | Gr. *aksenikon*, pigmento amarelo; L. *arsenicum,* ouro-pigmento; os Gregos já usaram o trissulfeto de arsênio como pigmento |
| Astato | At | 85 | (210) | 1940 | D. R. Corson (EUA)<br>K. R.MacKenzie (EUA)<br>E. Segre (EUA) | Gr. *astatos,* instável |
| Bário | Ba | 56 | 137,3 | 1808 | Sir Humphry Davy (GB) | Barita, um espato pesado, derivado do Gr. *barys*, pesado |
| Berílio | Be | 4 | 9,012 | 1828 | F. Woehler (Ale.)<br>A. A. B. Bussy (Fr.) | Fr. L. *beryl*, doce |
| Berkélio | Bk | 97 | (247) | 1950 | G. T. Seaborg (EUA)<br>S. G. Thomson (EUA)<br>A. Ghiorso (EUA) | Berkeley, Califórnia |

*Fonte:* Impresso com autorização de “The Elements and Derivation of their Names and Symbols” G. P. Dinga, *Chemistry*, **41** (2), 20-22 (1968). Copyright da American Chemical Society.

* Na época em que essa tabela foi desenhada, se conheciam apenas 103 elementos.

** As massas atômicas dadas correspondem aos valores de 1961 da Comissão de Massas e Pesos Atômicos. Entre parênteses estão as massas do isótopo mais estável, ou do mais comum.

*** As abreviaturas são (Ar.) Árabe; (Ale.) Alemão; (EUA) Norte-americano; (Au.) Austríaco; (GB) Britânico; (Esp.) Espanhol; (Fr.) Francês; (Gr.) Grego; (Hol.) Holandês; (Hun.) Húngaro; (I.) Italiano; (L.) Latim; (Pol.) Polonês; (R.) Russo; (Sue.) Sueco.

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Data da descoberta | Descobridor e nacionalidade*** | Origem |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bismuto | Bi | 83 | 209,0 | 1753 | Claude Geoffroy (Fr) | Al. e *Bismuth*, provavelmente uma distorção de *weisse masse* (massa branca) na qual foi encontrado |
| Boro | B | 5 | 10,81 | 1808 | Sir Humphry Davy (GB)<br>J. L. Gay-Lussac (Fr)<br>L. J. Thenard (Fr) | O composto bórax, derivado do Ar. *buraq*, branco |
| Bromo | Br | 35 | 79,90 | 1826 | A. J. Balard (Fr) | Gr. *bromos*, mau cheiro |
| Cádmio | Cd | 48 | 112,4 | 1817 | Fr. Stromeyer (Ale.) | Gr. *kadmia*, terra; L. *cadmia,* calamina, (porque se encontra junto com a calamina) |
| Cálcio | Ca | 20 | 40,08 | 1808 | Sir Humphry Davy (GB) | L. *calx*, cal |
| Califórnio | Cf | 98 | (249) | 1950 | G. T. Seaborg (EUA)<br>S. G. Thomson (EUA)<br>A. Ghiorso (EUA)<br>K. Street, Jr. (EUA) | Califórnia |
| Carbono | C | 6 | 12,01 | Antigo | | L. *carbo*, carvão |
| Cério | Ce | 58 | 140,1 | 1803 | J. J. Berzelius (Sue.)<br>William Hisinger (Sue.)<br>M. H. Klaproth (Ale.) | Asteroide Ceres |
| Césio | Cs | 55 | 132,9 | 1860 | R. Bunsen (Ale.)<br>G. R. Kirchoff (Ale.) | L. *caesium,* azul (o césio foi descoberto pelas suas linhas espectrais, que são azuis) |
| Chumbo | Pb | 82 | 207,2 | Antigo | | Símbolo, L. *plumbum*, chumbo, que significa pesado |
| Cloro | Cl | 17 | 35,45 | 1774 | K. W. Scheele (Sue.) | Gr. *chloros*, verde-claro |
| Cobalto | Co | 27 | 58,93 | 1735 | G. Brandt (Ale.) | Ale. *kobold*, duende (porque o minério na realidade gerou cobalto em vez de cobre, fato atribuído aos duendes |
| Cobre | Cu | 29 | 63,55 | Antigo | | L. *cuprum,* cobre, derivado de *cyprium*, a Ilha de Chipre, a fonte principal de cobre na Antiguidade |
| Criptônio | Kr | 36 | 83,80 | 1898 | Sir William Ramsay (GB)<br>M. W. Travers (GB) | Gr. *kryptos*, escondido |
| Crômio | Cr | 24 | 52,00 | 1797 | L. N. Vauquelin (Fr.) | Gr. *chroma*, cor (porque era usado em pigmentos) |
| Cúrio | Cm | 96 | (247) | 1944 | G. T. Seaborg (EUA)<br>R. A. James (EUA)<br>A. Ghiorso (EUA) | Pierre e Marie Curie |
| Disprósio | Dy | 66 | 162,5 | 1886 | Lecoq de Boisbaudran (Fr.) | Gr. *dysprositos*, difícil de alcançar |
| Einstênio | Es | 99 | (254) | 1952 | A. Ghiorso (EUA) | Albert Einstein |
| Enxofre | S | 16 | 32,07 | Antigo | | L. *sulphurium*, (Sânscrito, *sulvere*) |

*(Continua)*

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Data da descoberta | Descobridor e nacionalidade*** | Origem |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Érbio | Er | 68 | 167,3 | 1843 | C. G. Mosander (Sue.) | Ytterby, Suécia, onde se descobriram muitas terras raras |
| Escândio | Sc | 21 | 44,96 | 1879 | L. F. Nilson (Sue.) | Escandinávia |
| Estanho | Sn | 50 | 118,7 | Antigo | | Símbolo, L. *stannum*, estanho |
| Estrôncio | Sr | 38 | 87,62 | 1808 | Sir Humphry Davy (GB) | Strontian, Escócia, derivado do mineral estroncianita |
| Európio | Eu | 63 | 152,0 | 1896 | E. Demarcay (Fr.) | Europa |
| Férmio | Fm | 100 | (253) | 1953 | A. Ghiorso (EUA) | Enrico Fermi |
| Ferro | Fe | 26 | 55,85 | Antigo | | L. *ferrum*, ferro |
| Flúor | F | 9 | 19,00 | 1886 | H. Moissan (Fr.) | Mineral fluorespato, do L. *fluere*, fluir (porque o fluorespato era usado como solvente) |
| Fósforo | P | 15 | 30,97 | 1669 | H. Brandt (Ale.) | Gr. *phosphoros*, que possui brilho |
| Frâncio | Fr | 87 | (223) | 1939 | Marguerite Perey (Fr.) | França |
| Gadolínio | Gd | 64 | 157,3 | 1880 | J. C. Marignac (Fr.) | Johan Gadolin, químico finlandês que estudou as terras raras |
| Gálio | Ga | 31 | 69,72 | 1875 | Lecoq de Boisbaudran (Fr.) | L. *Gallia*, França |
| Germânio | Ge | 32 | 72,59 | 1886 | Clemens Winkler (Ale.) | L. *Germania*, Alemanha |
| Háfnio | Hf | 72 | 178,5 | 1923 | D. Coster (Hol.)<br>G. von Hevesey (Hung.) | L. *Hahnia*, Copenhague |
| Hélio | He | 2 | 4,003 | 1868 | P. Janssen (espectro) (Fr.)<br>Sir William Ramsay (isolado) (GB) | Gr. *helios*, Sol (porque foi descoberto no espectro do sol) |
| Hidrogênio | H | 1 | 1,008 | 1766 | Sir Henry Cavendish (GB) | Gr. *hydro*, água; *genes*, formador (produz água quando queimado com oxigênio) |
| Hólmio | Ho | 67 | 164,9 | 1879 | P. T. Cleve (Sue.) | L. *Holmia*, Estocolmo |
| Índio | In | 49 | 114,8 | 1863 | F. Reich (Ale.)<br>T. Richter (Ale.) | Índigo, devido às suas linhas espectrais azul-índigo |
| Iodo | I | 53 | 126,9 | 1811 | B. Courtois (Fr.) | Gr. *iodes*, violeta |
| Irídio | Ir | 77 | 192,2 | 1803 | S. Tennant (GB) | L. *iris*, arco-íris |
| Itérbio | Yb | 70 | 173,0 | 1907 | G. Urbain (Fr.) | Ytterby, Suécia |
| Ítrio | Y | 39 | 88,91 | 1843 | C. G. Mosander (Sue.) | Ytterby, Suécia |
| Lantânio | La | 57 | 138,9 | 1839 | C. G. Mosander (Sue.) | Gr. *lanthanein,* oculto |
| Lawrêncio | Lr | 103 | (257) | 1961 | A. Ghiorso (EUA)<br>T. Sikkeland (EUA)<br>A. E. Larsh (EUA)<br>R. M. Latimer (EUA) | E. O. Lawrence (EUA), inventor do cíclotron |
| Lítio | Li | 3 | 6,941 | 1817 | A. Arfvedson (Sue.) | Gr. *lithos*, rocha (porque ocorre em rochas) |

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Data da descoberta | Descobridor e nacionalidade*** | Origem |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lutécio | Lu | 71 | 175,0 | 1907 | G. Urbain (Fr.)<br>C. A. von Welsbach (Au.) | *Luteria*, nome antigo de Paris |
| Magnésio | Mg | 12 | 24,31 | 1808 | Sir Humphry Davy (GB) | *Magnesia*, um distrito na Tessália; possivelmente derivado do L. *Magnesia* |
| Manganês | Mn | 25 | 54,94 | 1774 | J. G. Gahn (Sue.) | L. *magnes*, ímã |
| Mendelévio | Md | 101 | (256) | 1955 | A. Ghiorso (EUA)<br>G. R. Choppin (EUA)<br>G. T. Seaborg (EUA)<br>A. G. Harvey (EUA)<br>S. G. Thomson (EUA) | Mendeleev, químico russo que preparou a tabela periódica e previu propriedades de elementos ainda não descobertos |
| Mercúrio | Hg | 80 | 200,6 | Antigo | | Símbolo, L. *hydrargyrum*, prata líquida |
| Molibdênio | Mo | 42 | 95,94 | 1778 | G. W. Scheele (Sue.) | Gr. *molybdos*, chumbo |
| Neodímio | Nd | 60 | 144,2 | 1885 | C. A. von Welsbach (Au.) | Gr. *neos,* novo; *didymos,* gêmco |
| Neônio | Ne | 10 | 20,18 | 1898 | Sir William Ramsay (GB)<br>M. W. Travers (GB) | Gr. *neos*, novo |
| Netúnio | Np | 93 | (237) | 1940 | E. M. McMillan (EUA)<br>P. H. Abelson (EUA) | Planeta Netuno |
| Nióbio | Nb | 41 | 92,91 | 1801 | Charles Hatchett (GB) | Gr. *Niobe*, filha de Tântalo (o nióbio era considerado idêntico ao tântalo, assim chamado em honra a *Tantalus*, até 1884) |
| Níquel | Ni | 28 | 58,69 | 1751 | A. F. Cronstedt (Sue.) | Sue. *kopparnickel*, falso cobre; também Ale. *Nickel*, referindo-se ao demônio que impedia a extração do cobre dos minérios de níquel |
| Nitrogênio | N | 7 | 14,01 | 1772 | Daniel Rutherford (GB) | Fr. *nitrogene*, derivado do L. *nitrum*, soda nativa ou Gr. *Nitron*, soda nativa e Gr. *genes*, formador |
| Nobélio | No | 102 | (253) | 1958 | A. Ghiorso (EUA)<br>T. Sikkeland (EUA)<br>J. R. Walton (EUA)<br>G. T. Seaborg (EUA) | Alfred Nobel |
| Ósmio | Os | 76 | 190,2 | 1803 | S. Tennant (GB) | Gr. *osme*, odor |
| Ouro | Au | 79 | 197,0 | Antigo | | L. *aurum*, aurora brilhante |
| Oxigênio | O | 8 | 16,00 | 1774 | Joseph Priestley (GB)<br>C. W. Scheele (Sue.) | Fr. *oxygene*, gerador de ácidos, derivado do Gr. *oxys*, ácido e *genes* formador (pensava-se que fazia parte de todos os ácidos) |
| Paládio | Pd | 46 | 106,4 | 1803 | W. H. Wollaston (GB) | Asteroide Pallas |
| Platina | Pt | 78 | 195,1 | 1735, 1741 | A. de Ulloa (Esp.)<br>Charles Wood (GB) | Esp. *platina*, prata |

*(Continua)*

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Data da descoberta | Descobridor e nacionalidade*** | Origem |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Plutônio | Pu | 94 | (242) | 1940 | G. T. Seaborg (EUA)<br>E. M. McMillan (EUA)<br>J. W. Kennedy (EUA)<br>A. C. Wahl (EUA) | Planeta Plutão |
| Polônio | Po | 84 | (210) | 1898 | Marie Curie (Pol.) | Polônia |
| Potássio | K | 19 | 39,10 | 1807 | Sir Humphry Davy (GB) | Símbolo, L. *kalium*, potassa |
| Praseodímio | Pr | 59 | 140,9 | 1885 | C. A. von Welsbach (Au) | Gr. *prasios* verde, *didymos*, gêmeo |
| Prata | Ag | 47 | 107,9 | Antigo | | Símbolo, L. *argentum*, prata |
| Promécio | Pm | 61 | (147) | 1945 | J. A. Marinsky (EUA)<br>L. E. Glendenin (EUA)<br>C. D. Coryell (EUA) | Mitologia Gr. *Prometheus*, o deus grego que roubou o fogo do céu |
| Protactínio | Pa | 91 | (231) | 1917 | O. Hahn (Al.)<br>L. Meitner (Au.) | Gr. *protos*, primeiro; *actinium* (porque se desintegra formando o actínio) |
| Radônio | Rn | 86 | (222) | 1900 | F. E. Dorn (Ale.) | Derivado do rádio |
| Rádio | Ra | 88 | (226) | 1898 | Pierre e Marie Curie (Fr.; Pol.) | L. *radius*, raio |
| Rênio | Re | 75 | 186,2 | 1925 | W. Noddack (Ale.)<br>I. Tacke (Ale.)<br>Otto Berg (Ale.) | L. *Rhenus*, Reno |
| Ródio | Rh | 45 | 102,9 | 1804 | W. H. Wollaston (GB) | Gr. *rhodon*, rosa (porque alguns dos seus sais têm a cor rosa) |
| Rubídio | Rb | 37 | 85,47 | 1861 | R. W. Bunsen (Ale.)<br>G. Kirchhoff (Ale.) | L. *rubidus*, vermelho-escuro (descoberto por espectroscopia, o seu espectro tem linhas vermelhas) |
| Rutênio | Ru | 44 | 101,1 | 1844 | K. K. Klaus (R.) | L. *Ruthenia*, Rússia. |
| Samário | Sm | 62 | 150,4 | 1879 | Lecoq de Boisbaudran (Fr.) | Samarsquite, em honra a Samarski, um engenheiro russo |
| Selênio | Se | 34 | 78,96 | 1817 | J. J. Berzelius (Sue.) | Gr. *selene*, lua (porque se assemelha ao Telúrio, cujo nome vem de terra) |
| Silício | Si | 14 | 28,09 | 1824 | J. J. Berzelius (Sue.) | L. *silex, silicis,* seixo |
| Sódio | Na | 11 | 22,99 | 1807 | Sir Humphry Davy (GB) | L. *sodanum*, remédio para a dor de cabeça; símbolo, L. *natrium*, soda |
| Tálio | Tl | 81 | 204,4 | 1861 | Sir William Crookes (GB) | Gr. *thallos*, um ramo novo (porque o seu espectro tem uma linha verde brilhante) |
| Tântalo | Ta | 73 | 180,9 | 1802 | A. G. Ekeberg (Sue.) | Mitologia Gr. *Tantalus*, devido à dificuldade em isolá-lo |
| Tecnécio | Tc | 43 | (99) | 1937 | C. Perrier (I.) | Gr. *technetos*, artificial (porque foi o primeiro elemento artificial) |
| Telúrio | Te | 52 | 127,6 | 1782 | F. J. Müller (Au.) | L. *tellus*, terra |
| Térbio | Tb | 65 | 158,9 | 1843 | C. G. Mosander (Sue.) | Ytterby, Suécia |

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Data da descoberta | Descobridor e nacionalidade*** | Origem |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Titânio | Ti | 22 | 47,88 | 1791 | W. Gregor (GB) | Gr. *gigantes*, os Titans e L. *Titans*, divindades gigantes |
| Tório | Th | 90 | 232,0 | 1828 | J. J. Berzelius (Sue.) | Mineral torita, derivado de *Thor*, deus nórdico da guerra |
| Túlio | Tm | 69 | 168,9 | 1879 | P. T. Cleve (Sue.) | *Thule*, nome antigo da Escandinávia |
| Tungstênio | W | 74 | 183,9 | 1783 | J. J. e F. de Elhuyar (Esp.) | Sue. *tung sten*, pedra pesada; símbolo, volframita, um mineral |
| Urânio | U | 92 | 238,0 | 1789,1841 | M. H. Klaproth (Ale.) E. M. Peligot (Fr.) | Planeta Urano |
| Vanádio | V | 23 | 50,94 | 1801, 1830 | A. M. del Rio (Esp.) N. G. Sefstrom (Sue.) | *Vanadis,* deusa nórdica do amor e da beleza |
| Xenônio | Xe | 54 | 131,3 | 1898 | Sir William Ramsay (GB) M.W. Travers (GB) | Gr. *xenos*, desconhecido |
| Zinco | Zn | 30 | 65,39 | 1746 | A. S. Marggraf (Ale.) | Ale. *zink*, de origem obscura |
| Zircônio | Zr | 40 | 91,22 | 1789 | M. H. Klaproth (Ale.) | Zircão, no qual é encontrado, derivado do *Ar. zargun*, cor de ouro |

# 2 Unidades para a constante dos gases

Neste apêndice, vamos ver como a constante dos gases perfeitos, $R$, pode ser expressa em unidades J/K · mol. O primeiro passo consiste em relacionar as unidades atm e pascal. Assim,

$$\begin{aligned}\text{pressão} &= \frac{\text{força}}{\text{área}}\\ &= \frac{\text{massa} \times \text{aceleração}}{\text{área}}\\ &= \frac{\text{volume} \times \text{densidade} \times \text{aceleração}}{\text{área}}\\ &= \text{comprimento} \times \text{densidade} \times \text{aceleração}\end{aligned}$$

Por definição, a unidade atmosfera é a pressão exercida por uma coluna de mercúrio com exatamente 76 cm de altura, de massa específica 13,5951 g/cm$^3$, colocada em um lugar onde a aceleração da gravidade é igual a 980,665 cm/s$^2$. Porém, para exprimir a pressão em N/m$^2$, é necessário escrever

$$\begin{aligned}\text{densidade do mercúrio} &= 1{,}35951 \times 10^4\ \text{kg/m}^3\\ \text{aceleração da gravidade} &= 9{,}80665\ \text{m/s}^2\end{aligned}$$

A atmosfera padrão é dada por

$$\begin{aligned}1\ \text{atm} &= (0{,}76\ \text{m Hg})(1{,}35951 \times 10^4\ \text{kg/m}^3)(9{,}80665\ \text{m/s}^2)\\ &= 101{,}325\ \text{kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2\\ &= 101{,}325\ \text{N/m}^2\\ &= 101{,}325\ \text{Pa}\end{aligned}$$

Na Seção 5.4 vimos que a constante dos gases perfeitos, $R$, é 0,082057 L · atm/K · mol. Usando os fatores de conversão

$$\begin{aligned}1\ \text{L} &= 1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3\\ 1\ \text{atm} &= 101{,}325\ \text{N/m}^2\end{aligned}$$

escrevemos

$$\begin{aligned}R &= \left(0{,}082057\,\frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{101{,}325\ \text{N/m}^2}{1\ \text{atm}}\right)\\ &= 8{,}314\,\frac{\text{N m}}{\text{K mol}}\\ &= 8{,}314\,\frac{\text{J}}{\text{K mol}}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}1\ \text{L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)(101{,}325\ \text{N/m}^2)\\ &= 101{,}3\ \text{N m}\\ &= 101{,}3\ \text{J}\end{aligned}$$

# Dados termodinâmicos a 1 atm e 25ºC* 3

## Substâncias inorgânicas

| Substâncias | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ (J/K · mol) |
|---|---|---|---|
| $Ag(s)$ | 0 | 0 | 42,7 |
| $Ag^+(aq)$ | 105,9 | 77,1 | 73,9 |
| $AgCl(s)$ | −127,0 | −109,7 | 96,1 |
| $AgBr(s)$ | −99,5 | −95,9 | 107,1 |
| $AgI(s)$ | −62,4 | −66,3 | 114,2 |
| $AgNO_3(s)$ | −123,1 | −32,2 | 140,9 |
| $Al(s)$ | 0 | 0 | 28,3 |
| $Al^{3+}(aq)$ | −524,7 | −481,2 | −313,38 |
| $AlCl_3(s)$ | −705,6 | −630,0 | 109,3 |
| $Al_2O_3(s)$ | −1669,8 | −1576,4 | 50,99 |
| $As(s)$ | 0 | 0 | 35,15 |
| $AsO_4^{3-}(aq)$ | −870,3 | −635,97 | −144,77 |
| $AsH_3(g)$ | 171,5 | | |
| $H_3AsO_4(s)$ | −900,4 | | |
| $Au(s)$ | 0 | 0 | 47,7 |
| $Au_2O_3(s)$ | 80,8 | 163,2 | 125,5 |
| $AuCl(s)$ | −35,2 | | |
| $AuCl_3(s)$ | −118,4 | | |
| $B(s)$ | 0 | 0 | 6,5 |
| $B_2O_3(s)$ | −1263,6 | −1184,1 | 54,0 |
| $H_3BO_3(s)$ | −1087,9 | −963,16 | 89,58 |
| $H_3BO_3(aq)$ | −1067,8 | −963,3 | 159,8 |
| $Ba(s)$ | 0 | 0 | 66,9 |
| $Ba^{2+}(aq)$ | −538,4 | −560,66 | 12,55 |
| $BaO(s)$ | −558,2 | −528,4 | 70,3 |
| $BaCl_2(s)$ | −860,1 | −810,66 | 125,5 |
| $BaSO_4(s)$ | −1464,4 | −1353,1 | 132,2 |
| $BaCO_3(s)$ | −1218,8 | −1138,9 | 112,1 |
| $Be(s)$ | 0 | 0 | 9,5 |
| $BeO(s)$ | −610,9 | −581,58 | 14,1 |
| $Br_2(l)$ | 0 | 0 | 152,3 |
| $Br_2(g)$ | 30,91 | 3,11 | 245,3 |
| $Br^-(aq)$ | −120,9 | −102,8 | 80,7 |
| $HBr(g)$ | −36,2 | −53,2 | 198,48 |
| C(grafite) | 0 | 0 | 5,69 |
| C(diamante) | 1,90 | 2,87 | 2,4 |
| $CO(g)$ | −110,5 | −137,3 | 197,9 |
| $CO_2(g)$ | −393,5 | −394,4 | 213,6 |
| $CO_2(aq)$ | −412,9 | −386,2 | 121,3 |

*As quantidades termodinâmicas de íons baseiam-se nos estados de referência em que $\Delta H^\circ_f[H^+(aq)] = 0$, $\Delta G^\circ_f[H^+(aq)] = 0$ e $S^\circ[H^+(aq)] = 0$ (ver p. 784).

*(Continua)*

| Substâncias | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ (J/K · mol) |
|---|---|---|---|
| $CO_3^{2-}(aq)$ | −676,3 | −528,1 | −53,1 |
| $HCO_3^-(aq)$ | −691,1 | −587,1 | 94,98 |
| $H_2CO_3(aq)$ | −699,7 | −623,2 | 187,4 |
| $CS_2(g)$ | 115,3 | 65,1 | 237,8 |
| $CS_2(l)$ | 87,3 | 63,6 | 151,0 |
| $HCN(aq)$ | 105,4 | 112,1 | 128,9 |
| $CN^-(aq)$ | 151,0 | 165,69 | 117,99 |
| $(NH_2)_2CO(s)$ | −333,19 | −197,15 | 104,6 |
| $(NH_2)_2CO(aq)$ | −319,2 | −203,84 | 173,85 |
| $Ca(s)$ | 0 | 0 | 41,6 |
| $Ca^{2+}(aq)$ | −542,96 | −553,0 | −55,2 |
| $CaO(s)$ | −635,6 | −604,2 | 39,8 |
| $Ca(OH)_2(s)$ | −986,6 | −896,8 | 83,4 |
| $CaF_2(s)$ | −1214,6 | −1161,9 | 68,87 |
| $CaCl_2(s)$ | −794,96 | −750,19 | 113,8 |
| $CaSO_4(s)$ | −1432,69 | −1320,3 | 106,69 |
| $CaCO_3(s)$ | −1206,9 | −1128,8 | 92,9 |
| $Cd(s)$ | 0 | 0 | 51,46 |
| $Cd^{2+}(aq)$ | −72,38 | −77,7 | −61,09 |
| $CdO(s)$ | −254,6 | −225,06 | 54,8 |
| $CdCl_2(s)$ | −389,1 | −342,59 | 118,4 |
| $CdSO_4(s)$ | −926,17 | −820,2 | 137,2 |
| $Cl_2(g)$ | 0 | 0 | 223,0 |
| $Cl^-(aq)$ | −167,2 | −131,2 | 56,5 |
| $HCl(g)$ | −92,3 | −95,27 | 187,0 |
| $Co(s)$ | 0 | 0 | 28,45 |
| $Co^{2+}(aq)$ | −67,36 | −51,46 | 155,2 |
| $CoO(s)$ | −239,3 | −213,38 | 43,9 |
| $Cr(s)$ | 0 | 0 | 23,77 |
| $Cr^{2+}(aq)$ | −138,9 | | |
| $Cr_2O_3(s)$ | −1128,4 | −1046,8 | 81,17 |
| $CrO_4^{2-}(aq)$ | −863,16 | −706,26 | 38,49 |
| $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ | −1460,6 | −1257,29 | 213,8 |
| $Cs(s)$ | 0 | 0 | 82,8 |
| $Cs^+(aq)$ | −247,69 | −282,0 | 133,05 |
| $Cu(s)$ | 0 | 0 | 33,3 |
| $Cu^+(aq)$ | 51,88 | 50,2 | −26,4 |
| $Cu^{2+}(aq)$ | 64,39 | 64,98 | −99,6 |
| $CuO(s)$ | −155,2 | −127,2 | 43,5 |
| $Cu_2O(s)$ | −166,69 | −146,36 | 100,8 |
| $CuCl(s)$ | −134,7 | −118,8 | 91,6 |
| $CuCl_2(s)$ | −205,85 | ? | ? |
| $CuS(s)$ | −48,5 | −49,0 | 66,5 |
| $CuSO_4(s)$ | −769,86 | −661,9 | 113,39 |
| $F_2(g)$ | 0 | 0 | 203,34 |
| $F^-(aq)$ | −329,1 | −276,48 | −9,6 |
| $HF(g)$ | −271,6 | −270,7 | 173,5 |
| $Fe(s)$ | 0 | 0 | 27,2 |

| Substâncias | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ (J/K · mol) |
|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}(aq)$ | −87,86 | −84,9 | −113,39 |
| $Fe^{3+}(aq)$ | −47,7 | −10,5 | −293,3 |
| $FeCl_3(s)$ | −400 | −334 | 142,3 |
| $FeO(s)$ | −272,0 | −255,2 | 60,8 |
| $Fe_2O_3(s)$ | −822,2 | −741,0 | 90,0 |
| $Fe(OH)_2(s)$ | −568,19 | −483,55 | 79,5 |
| $Fe(OH)_3(s)$ | −824,25 | ? | ? |
| $H(g)$ | 218,2 | 203,2 | 114,6 |
| $H_2(g)$ | 0 | 0 | 131,0 |
| $H^+(aq)$ | 0 | 0 | 0 |
| $OH^-(aq)$ | −229,94 | −157,30 | −10,5 |
| $H_2O(g)$ | −241,8 | −228,6 | 188,7 |
| $H_2O(l)$ | −285,8 | −237,2 | 69,9 |
| $H_2O_2(l)$ | −187,6 | −118,1 | ? |
| $Hg(l)$ | 0 | 0 | 77,4 |
| $Hg^{2+}(aq)$ | | −164,38 | |
| $HgO(s)$ | −90,7 | −58,5 | 72,0 |
| $HgCl_2(s)$ | −230,1 | | |
| $Hg_2Cl_2(s)$ | −264,9 | −210,66 | 196,2 |
| $HgS(s)$ | −58,16 | −48,8 | 77,8 |
| $HgSO_4(s)$ | −704,17 | | |
| $Hg_2SO_4(s)$ | −741,99 | −623,92 | 200,75 |
| $I_2(s)$ | 0 | 0 | 116,7 |
| $I_2(g)$ | 62,25 | 19,37 | 260,6 |
| $I(g)$ | 106,6 | 70,16 | 180,7 |
| $I^-(aq)$ | −55,9 | −51,67 | 109,37 |
| $HI(g)$ | 25,9 | 1,30 | 206,3 |
| $K(s)$ | 0 | 0 | 63,6 |
| $K^+(aq)$ | −251,2 | −282,28 | 102,5 |
| $KOH(s)$ | −425,85 | | |
| $KCl(s)$ | −435,87 | −408,3 | 82,68 |
| $KClO_3(s)$ | −391,20 | −289,9 | 142,97 |
| $KClO_4(s)$ | −433,46 | −304,18 | 151,0 |
| $KBr(s)$ | −392,17 | −379,2 | 96,4 |
| $KI(s)$ | −327,65 | −322,29 | 104,35 |
| $KNO_3(s)$ | −492,7 | −393,1 | 132,9 |
| $Li(s)$ | 0 | 0 | 28,0 |
| $Li^+(aq)$ | −278,46 | −293,8 | 14,2 |
| $Li_2O(s)$ | −595,8 | ? | ? |
| $LiOH(s)$ | −487,2 | −443,9 | 50,2 |
| $Mg(s)$ | 0 | 0 | 32,5 |
| $Mg^{2+}(aq)$ | −461,96 | −456,0 | −117,99 |
| $MgO(s)$ | −601,8 | −569,6 | 26,78 |
| $Mg(OH)_2(s)$ | −924,66 | −833,75 | 63,1 |
| $MgCl_2(s)$ | −641,8 | −592,3 | 89,5 |
| $MgSO_4(s)$ | −1278,2 | −1173,6 | 91,6 |
| $MgCO_3(s)$ | −1112,9 | −1029,3 | 65,69 |

*(Continua)*

| Substâncias | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ (J/K · mol) |
|---|---|---|---|
| $Mn(s)$ | 0 | 0 | 31,76 |
| $Mn^{2+}(aq)$ | −218,8 | −223,4 | −83,68 |
| $MnO_2(s)$ | −520,9 | −466,1 | 53,1 |
| $N_2(g)$ | 0 | 0 | 191,5 |
| $N_3^-(aq)$ | 245,18 | ? | ? |
| $NH_3(g)$ | −46,3 | −16,6 | 193,0 |
| $NH_4^+(aq)$ | −132,80 | −79,5 | 112,8 |
| $NH_4Cl(s)$ | −315,39 | −203,89 | 94,56 |
| $NH_4NO_3(s)$ | −365,6 | −184,0 | 151 |
| $NH_3(aq)$ | −80,3 | −26,5 | 111,3 |
| $N_2H_4(l)$ | 50,4 | | |
| $NO(g)$ | 90,4 | 86,7 | 210,6 |
| $NO_2(g)$ | 33,85 | 51,8 | 240,46 |
| $N_2O_4(g)$ | 9,66 | 98,29 | 304,3 |
| $N_2O(g)$ | 81,56 | 103,6 | 219,99 |
| $HNO_2(aq)$ | −118,8 | −53,6 | |
| $HNO_3(l)$ | −173,2 | −79,9 | 155,6 |
| $NO_3^-(aq)$ | −206,57 | −110,5 | 146,4 |
| $Na(s)$ | 0 | 0 | 51,05 |
| $Na^+(aq)$ | −239,66 | −261,87 | 60,25 |
| $Na_2O(s)$ | −415,9 | −376,56 | 72,8 |
| $NaCl(s)$ | −411,0 | −384,0 | 72,38 |
| $NaI(s)$ | −288,0 | | |
| $Na_2SO_4(s)$ | −1384,49 | −1266,8 | 149,49 |
| $NaNO_3(s)$ | −466,68 | −365,89 | 116,3 |
| $Na_2CO_3(s)$ | −1130,9 | −1047,67 | 135,98 |
| $NaHCO_3(s)$ | −947,68 | −851,86 | 102,09 |
| $Ni(s)$ | 0 | 0 | 30,1 |
| $Ni^{2+}(aq)$ | −64,0 | −46,4 | −159,4 |
| $NiO(s)$ | −244,35 | −216,3 | 38,58 |
| $Ni(OH)_2(s)$ | −538,06 | −453,1 | 79,5 |
| $O(g)$ | 249,4 | 230,1 | 160,95 |
| $O_2(g)$ | 0 | 0 | 205,0 |
| $O_3(aq)$ | −12,09 | 16,3 | 110,88 |
| $O_3(g)$ | 142,2 | 163,4 | 237,6 |
| P(branco) | 0 | 0 | 44,0 |
| P(vermelho) | −18,4 | 13,8 | 29,3 |
| $PO_4^{3-}(aq)$ | −1284,07 | −1025,59 | −217,57 |
| $P_4O_{10}(s)$ | −3012,48 | | |
| $PH_3(g)$ | 9,25 | 18,2 | 210,0 |
| $HPO_4^{2-}(aq)$ | −1298,7 | −1094,1 | −35,98 |
| $H_2PO_4^-(aq)$ | −1302,48 | −1135,1 | 89,1 |
| $Pb(s)$ | 0 | 0 | 64,89 |
| $Pb^{2+}(aq)$ | 1,6 | −24,3 | 21,3 |
| $PbO(s)$ | −217,86 | −188,49 | 69,45 |
| $PbO_2(s)$ | −276,65 | −218,99 | 76,57 |
| $PbCl_2(s)$ | −359,2 | −313,97 | 136,4 |
| $PbS(s)$ | −94,3 | −92,68 | 91,2 |
| $PbSO_4(s)$ | −918,4 | −811,2 | 147,28 |

| Substâncias | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ (J/K · mol) |
|---|---|---|---|
| $Pt(s)$ | 0 | 0 | 41,84 |
| $PtCl_4^{2-}(aq)$ | −516,3 | −384,5 | 175,7 |
| $Rb(s)$ | 0 | 0 | 69,45 |
| $Rb^+(aq)$ | −246,4 | −282,2 | 124,27 |
| S(rômbico) | 0 | 0 | 31,88 |
| S(monoclínico) | 0,30 | 0,10 | 32,55 |
| $SO_2(g)$ | −296,4 | −300,4 | 248,5 |
| $SO_3(g)$ | −395,2 | −370,4 | 256,2 |
| $SO_3^{2-}(aq)$ | −624,25 | −497,06 | 43,5 |
| $SO_4^{2-}(aq)$ | −907,5 | −741,99 | 17,15 |
| $H_2S(g)$ | −20,15 | −33,0 | 205,64 |
| $HSO_3^-(aq)$ | −627,98 | −527,3 | 132,38 |
| $HSO_4^-(aq)$ | −885,75 | −752,87 | 126,86 |
| $H_2SO_4(l)$ | −811,3 | ? | ? |
| $SF_6(g)$ | −1096,2 | ? | ? |
| $Si(s)$ | 0 | 0 | 18,70 |
| $SiO_2(s)$ | −859,3 | −805,0 | 41,84 |
| $Sr(s)$ | 0 | 0 | 54,39 |
| $Sr^{2+}(aq)$ | −545,5 | −557,3 | −39,33 |
| $SrCl_2(s)$ | −828,4 | −781,15 | 117,15 |
| $SrSO_4(s)$ | −1444,74 | −1334,28 | 121,75 |
| $SrCO_3(s)$ | −1218,38 | −1137,6 | 97,07 |
| $Zn(s)$ | 0 | 0 | 41,6 |
| $Zn^{2+}(aq)$ | −152,4 | −147,2 | −106,48 |
| $ZnO(s)$ | −348,0 | −318,2 | 43,9 |
| $ZnCl_2(s)$ | −415,89 | −369,26 | 108,37 |
| $ZnS(s)$ | −202,9 | −198,3 | 57,7 |
| $ZnSO_4(s)$ | −978,6 | −871,6 | 124,7 |

## Substâncias orgânicas

| Substância | Fórmula | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ (J/K · mol) |
|---|---|---|---|---|
| Acetileno(*g*) | $C_2H_2$ | 226,6 | 209,2 | 200,8 |
| Acetona(*l*) | $CH_3COCH_3$ | −246,8 | −153,55 | 198,7 |
| Ácido acético(*l*) | $CH_3COOH$ | −484,2 | −389,45 | 159,8 |
| Ácido fórmico(*l*) | $HCOOH$ | −409,2 | −346,0 | 129,0 |
| Acetoaldeído(*g*) | $CH_3CHO$ | −166,35 | −139,08 | 264,2 |
| Benzeno(*l*) | $C_6H_6$ | 49,04 | 124,5 | 172,8 |
| Butano(*g*) | $C_4H_{10}$ | −124,7 | −15,7 | 310,0 |
| Etano(*g*) | $C_2H_6$ | −84,7 | −32,89 | 229,5 |
| Etanol(*l*) | $C_2H_5OH$ | −276,98 | −174,18 | 161,0 |
| Etanol(*g*) | $C_2H_5OH$ | −235,1 | −168,5 | 282,7 |
| Etileno(*g*) | $C_2H_4$ | 52,3 | 68,1 | 219,5 |
| Glicose(*s*) | $C_6H_{12}O_6$ | −1274,5 | −910,56 | 212,1 |
| Metano(*g*) | $CH_4$ | −74,85 | −50,8 | 186,2 |
| Metanol(*l*) | $CH_3OH$ | −238,7 | −166,3 | 126,8 |
| Propano(*g*) | $C_3H_8$ | −103,9 | −23,5 | 269,9 |
| Sacarose(*s*) | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | −2221,7 | −1544,3 | 360,2 |

# 4 Operações matemáticas

## Logaritmos

### Logaritmos comuns

O conceito de logaritmo é uma extensão do conceito de expoente, o qual é discutido no Capítulo 1. O *logaritmo comum* (*decimal*), ou de base 10, de um número é o expoente a que 10 deverá ser elevado a fim de obter esse número. Os exemplos seguintes ilustram esta relação:

| Logaritmo | Expoente |
|---|---|
| $\log 1 = 0$ | $10^0 = 1$ |
| $\log 10 = 1$ | $10^1 = 10$ |
| $\log 100 = 2$ | $10^2 = 100$ |
| $\log 10^{-1} = -1$ | $10^{-1} = 0{,}1$ |
| $\log 10^{-2} = -2$ | $10^{-2} = 0{,}01$ |

Em cada caso, o logaritmo do número pode ser obtido por verificação.

Como os logaritmos dos números são expoentes, eles têm as mesmas propriedades dos expoentes. Assim, temos

| Logaritmo | Expoente |
|---|---|
| $\log AB = \log A + \log B$ | $10^A \times 10^B = 10^{A+B}$ |
| $\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$ | $\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$ |

Além disso, $\log A^n = n \log A$.

Suponha agora que queiramos obter o logaritmo decimal de $6{,}7 \times 10^{-4}$. Em quase todas as calculadoras, primeiro introduzimos o número e em seguida pressionamos a tecla log. Esta operação nos dá

$$\log 6{,}7 \times 10^{-4} = -3{,}17$$

Note que o número de casas decimais do resultado é igual ao dos algarismos significativos do número inicial. O número inicial tem dois algarismos significativos e o "17" em $-3{,}17$ indica que o log tem dois algarismos significativos. O número "3" em $-3{,}17$ serve apenas para localizar a vírgula decimal no número $6{,}7 \times 10^{-4}$. Outros exemplos são:

| Logaritmo | Logaritmo comum |
|---|---|
| 62 | 1,79 |
| 0,872 | −0,0595 |
| $1{,}0 \times 10^{-7}$ | −7,00 |

Por vezes (como no caso de cálculos de pH) é necessário obter o número cujo logaritmo é conhecido. Este procedimento, conhecido como cálculo do antilogaritmo, é simplesmente o inverso do cálculo do logaritmo de um número. Suponha que em um determinado cálculo temos pH = 1,46 e devemos calcular $[H^+]$. A partir da definição de pH ($pH = -\log [H^+]$), escrevemos

$$[H^+] = 10^{-1{,}46}$$

Muitas calculadoras possuem a tecla $\log^{-1}$ ou INV log para obter os antilogaritmos. Outras calculadoras têm as teclas $10^x$ ou $y^x$ (onde, no nosso exemplo, $x$ corresponde a $-1{,}46$ e $y$ é 10 para um logaritmo de base 10). Logo, chegamos a $[H^+] = 0{,}035\ M$.

## Logaritmos naturais

Os logaritmos nos quais a base é $e$ em vez de 10 são conhecidos como logaritmos neperianos, também chamados naturais (representados por ln ou $\log_e$); $e$ (número de Neper) é igual a 2,7183. A relação entre os logaritmos neperianos e os logaritmos decimais é a seguinte:

$$\log 10 = 1 \qquad 10^1 = 10$$
$$\ln 10 = 2{,}303 \qquad e^{2{,}303} = 10$$

Assim,
$$\ln x = 2{,}303 \log x$$

Para determinar o logaritmo natural de 2,27, primeiro introduzimos o número na calculadora e depois pressionamos a tecla ln e obtemos

$$\ln 2{,}27 = 0{,}820$$

Se não existir uma tecla ln, podemos proceder como segue:

$$\begin{aligned} 2{,}303 \log 2{,}27 &= 2{,}303 \times 0{,}356 \\ &= 0{,}820 \end{aligned}$$

Por vezes, temos o logaritmo natural e devemos calcular o número que ele representa. Por exemplo

$$\ln x = 59{,}7$$

Em muitas calculadoras, apenas introduzimos o número e pressionamos a tecla $e$:

$$x = e^{59{,}7} = 8 \times 10^{25}$$

## Equação de segundo grau

Uma equação de segundo grau tem a seguinte forma:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Se os coeficientes $a$, $b$ e $c$ forem conhecidos, então $x$ é dado por

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Suponha que temos a seguinte equação de segundo grau:

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

Resolvendo $x$, escrevemos

$$\begin{aligned} x &= \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)} \\ &= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4} \end{aligned}$$

Portanto,

$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

e

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$

# Glossário

O número entre parênteses indica a seção do livro onde o termo aparece pela primeira vez.

## A

**ácido** Substância que fornece íons hidrogênio ($H^+$) quando dissolvida em água. (2.7)
**ácido carboxílico** Ácido que contém o grupo carboxila —COOH. (24.4)
**ácido de Brønsted** Substância capaz de ceder um próton. (4.3)
**ácido de Lewis** Substância capaz de aceitar um par de elétrons. (15.12)
**ácido desoxirribonucleico (DNA)** Um dos ácidos nucleicos. (25.4)
**ácido diprótico** Ácido em que cada unidade do ácido fornece dois íons hidrogênio por ionização. (4.3)
**ácido forte** Eletrólito forte que supostamente se ioniza completamente em água. (15.4)
**ácido fraco** Electrólito fraco cuja ionização em água é limitada. (15.4)
**ácido monoprótico** Ácido em que cada unidade do ácido cede um íon hidrogênio por ionização. (4.3)
**ácido nucleico** Polímero de elevada massa molar que desempenha um papel essencial na síntese das proteínas. (25.4)
**ácido ribonucleico (RNA)** Uma das formas do ácido nucleico. (25.4)
**ácido triprótico** Ácido em que cada unidade do ácido fornece três íons hidrogênio por ionização (4.3)
**acurácia** Proximidade de uma medida ao verdadeiro valor da quantidade que é medida. (1.8)
**adesão** Atração entre moléculas desiguais. (11.3)
**afinidade eletrônica (*AE*)** Valor simétrico da variação de energia que ocorre quando um elétron é aceito por um átomo, no estado gasoso, para formar um ânion (8.5)
**agente oxidante** Substância que pode aceitar elétrons de outra substância ou aumentar os números de oxidação em outra substância. (4.4)
**agente quelante** Substância que forma íons complexos com íons metálicos em solução. (23.3)
**agente redutor** Substância que pode ceder elétrons a outra substância ou diminuir os números de oxidação em outra substância. (4.4)
**alcanos** Hidrocarbonetos que têm a fórmula geral $C_nH_{2n+2}$, onde $n = 1, 2, \ldots$ (24.2)
**alcenos** Hidrocarbonetos que contêm uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Têm a fórmula geral $C_nH_{2n}$, onde $n = 2, 3, \ldots$ (24.2)
**alcinos** Hidrocarbonetos que contêm uma ou mais ligações triplas carbono-carbono. Têm a fórmula geral $C_nH_{2n-2}$, onde $n = 2, 3, \ldots$ (24.2)
**álcoois** Compostos orgânicos que contêm o grupo hidroxila —OH. (24.4)
**aldeídos** Compostos com um grupo funcional carbonila e fórmula geral RCHO, onde R é um átomo de H, uma alquila ou um grupo aromático. (24.4)
**algarismos significativos** Número de dígitos significativos no valor de uma grandeza obtido por medida ou por cálculo. (1.8)
**alótropos** Duas ou mais formas do mesmo elemento que diferem significativamente em propriedades físicas e químicas. (2.6)
**amálgama** Liga de mercúrio com outro metal ou metais. (21.2)
**aminas** Bases orgânicas que têm o grupo funcional $—NR_2$, onde R pode ser H, um grupo alquila ou um grupo aromático. (24.4)
**aminoácidos** Compostos que contêm pelo menos um grupo amina e um grupo carboxila. (25.3)
**amplitude** Distância vertical do meio de uma onda a um máximo (pico ou crista) ou a um mínimo (cava ou depressão). (7.1)
**análise gravimétrica** Procedimento experimental que envolve medição da massa. (4.6)
**análise qualitativa** Determinação dos tipos de íons presentes em uma solução. (16.11)
**análise quantitativa** Determinação da quantidade das substâncias presentes em uma amostra. (4.5)
**ânion** Íon com carga negativa. (2.5)
**ânodo** Eletrodo em que ocorre oxidação. (18.2)
**arila** Substituintes derivados de hidrocarbonetos aromáticos (24.4)
**átomo** Unidade básica de um elemento que pode entrar em combinação química. (2.2)
**átomo doador** Átomo de um ligante que está diretamente ligado ao átomo metálico. (23.3)
**átomos polieletrônicos** Átomos que contêm dois ou mais elétrons. (7.5)

## B

**barômetro** Instrumento que mede a pressão atmosférica. (5.2)
**base** Substância que fornece íons hidróxido ($OH^-$) quando dissolvida em água. (2.7)
**base de Brønsted** Substância capaz de aceitar um próton. (4.3)
**base de Lewis** Substância que pode ceder um par de elétrons. (15.12)
**base forte** Eletrólito forte que supostamente se ioniza completamente em água. (15.4)
**base fraca** Eletrólito fraco cuja ionização em água é limitada. (15.4)
**bateria** Célula galvânica, ou uma série de células galvânicas combinadas, que pode ser usada como fonte de corrente elétrica comtínua a um potencial constante. (18.6)

## C

**calor** Transferência de energia térmica entre dois corpos que estão a temperaturas diferentes. (6.2)
**calor de diluição** Calor liberado ou absorvido no processo de diluição. (6.7)
**calor de hidratação ($\Delta H_{hidr}$)** Variação de entalpia associada ao processo de hidratação. (6.7)
**calor de solução** *ver* entalpia de solução.
**calor específico (*c*)** Quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de um grama de uma dada substância. (6.5)
**calor molar de fusão ($\Delta H_{fus}$)** Energia (em quilojoules) necessária para fundir um mol de um sólido. (11.8)
**calor molar de sublimação ($\Delta H_{sub}$)** Energia (em quilojoules) necessária para sublimar um mol de um sólido. (11.8)
**calor molar de vaporização ($\Delta H_{vap}$)** Energia (em quilojoules) necessária para vaporizar um mol de um líquido. (11.8)
**calorimetria** Mede as quantidades de calor transferidas. (6.5)
**camada de valência** Camada mais externa de um átomo ocupada por elétrons, a qual contém os elétrons que geralmente se envolvem em ligações. (10.1)
**capacidade calorífica (*C*)** Quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de uma dada quantidade de substância. (6.5)

**carbetos** Compostos iônicos que contêm os íons $C_2^{2-}$ ou $C^{4-}$. (22.3)
**carga formal** Diferença entre o número de elétrons de valência em um átomo isolado e o número de elétrons atribuído ao átomo em uma estrutura de Lewis. (9.7)
**carga nuclear efetiva ($Z_{ef}$)** Carga nuclear sentida por um elétron quando tanto a carga nuclear real ($Z$) como os efeitos repulsivos (blindagem) dos outros elétrons são levados em conta. (8.3)
**catalisador** Substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida nela. (13.6)
**catenação** Capacidade que os átomos de um elemento têm em formar ligações uns com os outros. (22.3)
**cátion** Íon com uma carga positiva. (2.5)
**cátodo** Eletrodo onde ocorre a redução. (18.2)
**célula a combustível** Célula galvânica que requer um fornecimento contínuo de reagentes para se manter funcionando (18.6)
**célula eletrolítica** Montagem experimental para realizar a eletrólise. (18.8)
**célula galvânica** Montagem experimental para gerar eletricidade por meio de uma reação redox espontânea. (18.2)
**célula unitária** Unidade básica que se repete no arranjo de átomos, moléculas ou íons em um sólido cristalino. (11.4)
**cerne de gás nobre** Configuração eletrônica do elemento gás nobre que antecede imediatamente o elemento em consideração. (7.9)
**cetonas** Compostos com um grupo funcional carbonila e a fórmula geral RR'CO, onde R e R' são grupos alquila e/ou aromáticos. (24.4)
**cianetos** Compostos que contêm o íon $CN^-$ (22.3)
**ciclo de Born-Haber** Ciclo que relaciona as energias reticulares de compostos iônicos com energias de ionização, afinidades eletrônicas, entalpias de sublimação e de formação e entalpias de ligação. (9.3)
**cicloalcanos** Alcanos cujos átomos de carbono se ligam formando anéis. (24.2)
**cinética química** Área da química que trata das velocidades em que as reações químicas ocorrem. (13.1)
**coesão** Atração intermolecular entre moléculas iguais. (11.3)
**coloide** Dispersão de partículas de uma substância (fase dispersa) em um meio dispersante constituído por outra substância. (12.8)
**complexo ativado** Espécie que se forma temporariamente entre as moléculas dos reagentes como resultado da colisão, antes de formarem os produtos. (13.4)
**complexo inerte** Íon complexo cujas reações de troca de ligantes são muito lentas. (23.6)
**complexo lábil** Complexos que sofrem reações rápidas de troca de ligantes. (23.6)
**composição percentual em massa** Porcentagem em massa de cada elemento em um composto. (3.5)
**composto** Substância formada de átomos de dois ou mais elementos unidos quimicamente em proporções fixas. (1.4)
**composto de coordenação** Espécie neutra que contém um ou mais íons complexos. (23.3)
**composto iônico** Composto neutro que contém cátions e ânions. (2.5)
**compostos binários** Compostos formados por apenas dois elementos. (2.7)
**compostos covalentes** Compostos que contêm apenas ligações covalentes. (9.4)
**compostos inorgânicos** Compostos não orgânicos. (2.7)
**compostos orgânicos** Compostos que contêm carbono, geralmente combinado com elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. (2.7)
**compostos ternários** Compostos constituídos por três elementos. (2.7)
**comprimento da ligação** Distância entre os núcleos de dois átomos ligados em uma molécula. (9.4)
**comprimento de onda ($\lambda$)** Distância, na direção de propagação, entre dois máximos (picos ou cristas) ou entre dois mínimos vales consecutivos de uma onda. (7.1)
**concentração de uma solução** Quantidade de soluto presente em uma dada quantidade de solvente ou solução. (4.5)
**concentração molar** *Ver* molaridade.
**condensação** Transição do estado gasoso ao estado líquido. (11.8)
**condutor** Substância capaz de conduzir corrente elétrica. (21.3)
**configuração eletrônica** Distribuição de elétrons entre os vários orbitais em um átomo ou molécula. (7.8)
**constante de equilíbrio ($K$)** Quociente entre as concentrações dos produtos no equilíbrio e as concentrações dos reagentes no equilíbrio elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos. (14.1)
**constante de Faraday (E)** Carga contida em 1 mol de elétrons, equivalente a 96 485,3 coulombs. (18.4)
**constante de formação ($K_f$)** Constante de equilíbrio para a formação de um íon complexo. (16.10)
**constante de ionização ácida ($K_a$)** Constante de equilíbrio para a ionização ácida. (15.5)
**constante de ionização básica ($K_b$)** Constante de equilíbrio para a ionização básica. (15.6)
**constante de velocidade ($k$)** Constante de proporcionalidade entre a velocidade da reação e as concentrações dos reagentes. (13.1)
**constante do produto iônico** Produto da concentração do íon hidrogênio e da concentração do íon hidróxido (ambos em molaridade) a uma dada temperatura. (15.2)
**constante dos gases ($R$)** Constante que aparece na equação dos gases ideais. É geralmente expressa como 0,08206 L · atm/K · mol ou 8,314 J/K · mol. (5.4)
**copolímero** Polímero que contém dois ou mais monômeros diferentes. (25.2)
**corrosão** Deterioração de metais por um processo eletroquímico. (18.7)
**cristalização** Processo em que um soluto dissolvido precipita e forma cristais. (12.1)
**cristalização fracionada** Separação de uma mistura de substâncias em componentes puros com base nas suas diferentes solubilidades. (12.4)

## D

**defeito de massa** Diferença entre a massa de um átomo e a soma das massas dos seus prótons, nêutrons e elétrons. (19.2)
**densidade** Massa de uma substância dividida pelo seu volume. (1.6)
**densidade eletrônica** Carga elétrica negativa por unidade de volume que, em um átomo, molécula ou íon, traduz a probabilidade de um elétron se encontrar em uma determinada região de um orbital atômico. (7.5)
**deposição** Processo em que as moléculas passam diretamente da fase de vapor para a fase sólida. (11.8)
**desdobramento do campo cristalino ($\Delta$)** Diferença de energia entre dois conjuntos de orbitais $d$ em um átomo de metal na presença de ligantes. (23.5)
**destilação fracionada** Processo de separação dos componentes líquidos de uma solução que se baseia na diferença dos seus pontos de ebulição. (12.6)
**diagrama de fases** Gráfico que mostra as condições em que uma substância existe como sólido, líquido ou vapor. (11.9)
**diagrama de superfície limite** Diagrama da região que contém uma quantidade substancial (cerca de 90%) da densidade eletrônica de um orbital. (7.7)
**diamagnético** Que é repelido por um ímã; uma substância diamagnética contém só elétrons emparelhados. (7.8)
**difração de raios X** Dispersão de raios X pelas unidades de um sólido cristalino regular. (11.5)
**difusão** Mistura gradual de moléculas de um gás com as moléculas de outro, como resultado das suas propriedades cinéticas. (5.7)
**diluição** Procedimento para preparar uma solução menos concentrada a partir de uma solução mais concentrada. (4.5)
**diminuição do ponto de congelamento ($\Delta T_c$)** Ponto de congelamento do solvente puro ($T_c^\circ$) menos o ponto de congelamento da solução ($T_c$). (12.6)

**dipolo induzido** Separação de cargas positivas e negativas em um átomo neutro (ou molécula apolar) causada pela proximidade de um íon ou de uma molécula polar. (11.2)

## E

**efeito do íon comum** Desvio do equilíbrio provocado pela adição de um composto que tenha um íon em comum com as substâncias dissolvidas. (16.2)

**efeito estufa** Influência do dióxido de carbono e de outros gases na temperatura da Terra. (20.5)

**efeito fotoelétrico** Fenômeno em que elétrons são emitidos pela superfície de determinados metais expostos à luz de frequência superior ou igual a um valor específico para cada metal. (7.2)

**efusão** Processo pelo qual um gás sob pressão escapa de um compartimento de um recipiente para outro compartimento por um pequeno orifício. (5.7)

**elemento** Substância que não pode ser separada em substâncias mais simples por meios químicos. (1.4)

**elementos representativos** Elementos dos Grupos 1A a 7A (ou Grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16, e 17), que têm as subcamadas *s* ou *p* de número quântico principal mais elevado incompletas. (8.2)

**elementos transurânicos** Elementos com número atômico superior a 92. (19.4)

**elétron** Partícula subatômica que tem massa muito baixa e carga elétrica unitária negativa. (2.2)

**elétrons de valência** Elétrons periféricos de um átomo que se envolvem em uma ligação química. (8.2)

**elétrons do núcleo** Todos os elétrons de um átomo que não são elétrons de valência. (8.2)

**eletrólise** Processo em que se utiliza energia elétrica para provocar uma reação química não espontânea. (18.8)

**eletrólito** Substância que, quando dissolvida em água, resulta em uma solução que pode conduzir eletricidade. (4.1)

**eletronegatividade** Capacidade de um átomo atrair elétrons para si em uma ligação química. (9.5)

**eletroquímica** Ramo da química que trata da interconversão de energia elétrica e energia química. (18.1)

**elevação do ponto de ebulição ($\Delta T_e$)** Ponto de ebulição da solução ($T_e$) menos o ponto de ebulição do solvente puro ($T_e^\circ$). (12.6)

**empacotamento compacto (denso)** Arranjo mais eficaz de empacotamento de átomos, moléculas ou íons em um cristal. (11.4)

**enantiômeros** Isômeros ópticos, isto é, compostos que não são sobreponíveis à sua imagem especular. (23.4)

**energia** Capacidade de realizar trabalho ou produzir transformações. (6.1)

**energia cinética (*EC*)** Energia disponível como resultado do movimento de um objeto. (5.7)

**energia de ativação ($E_a$)** Quantidade mínima de energia necessária para iniciar uma reação química. (13.4)

**energia de ligação nuclear** Energia necessária para decompor um núcleo nos seus prótons e nêutrons. (19.2)

**energia de ionização *(EI)*** Energia mínima necessária para remover um elétron de um átomo isolado (ou de um íon) no seu estado fundamental. (8.4)

**energia livre (*G*)** Energia disponível para realizar trabalho útil. (17.5)

**energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G_f^\circ$)** Variação de energia livre quando um mol de um composto é sintetizado a partir dos seus elementos nos seus estados padrão. (17.5)

**energia livre de Gibbs** *Ver* energia livre.

**energia livre padrão de reação ($\Delta G^\circ_{reac}$)** Variação de energia livre quando a reação ocorre sob condições padrão. (17.5)

**energia potencial** Energia disponível como consequência da posição de um objeto. (6.1)

**energia química** Energia armazenada nas unidades estruturais das substâncias. (6.1)

**energia radiante** Energia transmitida sob a forma de ondas. (6.1)

**energia reticular** Energia necessária para separar completamente os íons de um mol de um composto iônico sólido em íons em fase gasosa. (6.7)

**energia térmica** Energia associada ao movimento aleatório dos átomos e das moléculas. (6.1)

**entalpia (*H*)** Quantidade termodinâmica usada para descrever transferências de energia que ocorrem à pressão constante. (6.4)

**entalpia de ligação** Variação de entalpia necessária para quebrar uma ligação em um mol de moléculas gasosas. (9.10)

**entalpia de reação ($\Delta H_{reac}$)** Diferença entre as entalpias dos produtos e as dos reagentes. (6.4)

**entalpia padrão de formação ($\Delta H_f^\circ$)** Troca de energia térmica que ocorre quando um mol de um composto se forma a partir dos seus elementos nos seus estados padrão. (6.6)

**entalpia padrão de reação ($\Delta H^\circ_{reac}$)** Variação de entalpia quando a reação ocorre nas condições de estado padrão. (6.6)

**entalpia de solução ($\Delta H_{sol}$)** Energia térmica liberada ou absorvida quando uma certa quantidade de soluto se dissolve em uma certa quantidade de solvente. (6.7)

**entropia (*S*)** Medida de como a energia de um sistema está dispersa ou distribuída entre os vários modos que o sistema pode utilizar para armazenar energia.(17.3)

**entropia padrão de reação ($\Delta S^\circ_{reac}$)** Variação de entropia quando a reação ocorre sob condições padrão. (17.4)

**enzima** Catalisador biológico. (13.6)

**equação de Nernst** Relação da fem de uma célula galvânica com a fem padrão e as concentrações dos agentes oxidantes e redutores. (18.5)

**equação de van der Waals** Equação que relaciona *P*, *V* e *T* de um gás não ideal. (5.8)

**equação dos gases ideais** Equação que exprime as relações entre pressão, volume, temperatura e quantidade de gás (PV = nRT, onde R é a constante dos gases). (5.4)

**equação iônica** Equação que apresenta as espécies dissolvidas como íons livres. (4.2)

**equação iônica simplificada** Equação que apenas indica as espécies iônicas que participam da reação. (4.2)

**equação molecular** Equação em que as fórmulas dos compostos são escritas como se todas as espécies existissem como moléculas ou unidades globais. (4.2)

**equação química** Equação que usa símbolos químicos para mostrar o que acontece durante uma reação química. (3.7)

**equação termoquímica** Equação que evidencia as relações de massa bem como as de entalpia. (6.4)

**equilíbrio dinâmico** Condição em que a velocidade do processo direto é exatamente compensada pela velocidade do processo inverso. (11.8)

**equilíbrio físico** Equilíbrio que envolve apenas alteração de propriedades físicas. (14.1)

**equilíbrio heterogêneo** Estado de equilíbrio em que as espécies reagentes não estão todas na mesma fase. (14.2)

**equilíbrio homogêneo** Estado de equilíbrio em que as espécies reagentes estão todas na mesma fase. (14.2)

**equilíbrio químico** Estado em que as velocidades da reação direta e da inversa são iguais. (14.1)

**escala absoluta de temperaturas** Escala de temperatura que usa o zero absoluto de temperatura como a temperatura mais baixa. (5.3)

**escala Kelvin de temperaturas** *Ver* escala absoluta de temperaturas.

**espectro de emissão** Espectro contínuo ou de linhas, emitido por substâncias. (7.3)

**espectro de linhas** Espectro produzido quando a radiação é absorvida ou emitida por substâncias, apenas em alguns comprimentos de onda. (7.3)

**estado (ou nível) excitado** Estado que tem energia mais elevada do que a do estado fundamental. (7.3)

**estado de oxidação** *Ver* número de oxidação.

**estado de transição** *Ver* complexo ativado.

**estado de um sistema** Conjunto dos valores das variáveis macroscópicas pertinentes (por exemplo, composição, volume, pressão e temperatura) de um sistema. (6.3)

**estado (ou nível) fundamental** Estado de energia mais baixa de um sistema. (7.3)

**estado padrão** Condição de pressão igual a 1 atm. (6.6)

**estequiometria** Estudo quantitativo dos reagentes e produtos em uma reação química. (3.8)

**estereoisômeros** Compostos constituídos por átomos do mesmo tipo e em igual número, interligados na mesma sequência mas com diferentes arranjos espaciais. (23.4)

**ésteres** Compostos que têm a fórmula geral R'COOR, onde R' pode ser H, um grupo alquila ou um grupo aromático e R é um grupo alquila ou um grupo aromático. (24.4)

**estratosfera** Região da atmosfera que se estende acima da troposfera a cerca de 50 km da Terra. (20.1)

**estrutura de Lewis** Representação de uma ligação covalente usando símbolos de Lewis. Pares de elétrons compartilhados são apresentados ou como linhas ou como pares de pontos entre dois átomos, e pares isolados são apresentados como pares de pontos em átomos individuais. (9.4)

**estrutura de ressonância** Uma de duas ou mais estruturas de Lewis alternativas para uma molécula que não possa ser totalmente descrita com uma única estrutura de Lewis. (9.8)

**etapa determinante da velocidade** Etapa mais lenta na sequência de etapas que conduz à formação dos produtos. (13.5)

**etapa elementar** Série de reações simples que representa o progresso da reação global no nível molecular. (13.5)

**éter** Composto orgânico contendo a ligação R—O—R′, onde R e R' são um grupo alquila ou um grupo aromático. (24.4)

**evaporação** Processo em que um líquido é transformado em um gás; também chamado vaporização. (11.8)

## F

**fator de van't Hoff (*i*)** Razão entre o número de partículas presente na solução após a dissociação e o número de entidades unitárias inicialmente dissolvidas nessa solução. (12.7)

**família** Elementos de uma coluna vertical da tabela periódica. (2.4)

**fase** Parte homogênea de um sistema em contato com outras partes do sistema mas separada destas por uma fronteira bem-definida. (11.1)

**ferromagnético** Atraído por um ímã. Os spins desemparelhados de uma substância ferromagnética estão alinhados em uma direção comum. (21.2)

**fissão nuclear** Divisão de um núcleo pesado (número de massa > 200) originando núcleos menores de massa intermediária e um ou mais nêutrons. (19.5)

**fixação de nitrogênio** Conversão de nitrogênio molecular em compostos de nitrogênio. (20.1)

**força eletromotriz (fem) (*E*)** Diferença de potencial entre dois eletrodos. (18.2)

**força eletromotriz (fem) padrão ($E^\circ_{célula}$)** Diferença entre o potencial de redução padrão da substância que se reduz e o potencial de redução padrão da substância que se oxida. (18.3)

**forças de dispersão** Forças atrativas que surgem como resultado de dipolos temporários induzidos em átomos ou moléculas; também chamadas forças de London. (11.2)

**forças de van der Waals** Interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e de dispersão. (11.2)

**forças dipolo-dipolo** Forças que atuam entre moléculas polares. (11.2)

**forças íon-dipolo** Forças que atuam entre um íon e um dipolo. (11.2)

**forças intermoleculares** Forças atrativas (e repulsivas) entre moléculas. (11.2)

**forças intramoleculares** Forças atrativas (e repulsivas) entre átomos de uma molécula. (11.2)

**fórmula empírica** Expressão que representa os tipos de elementos presentes e as razões das diferentes espécies de átomos. (2.6)

**fórmula estrutural** Fórmula química que mostra como os átomos estão ligados em uma molécula. (2.6)

**fórmula molecular** Expressão que mostra o número exato de átomos de cada elemento em uma molécula. (2.6)

**fórmula química** Expressão que mostra a composição química de um composto em termos dos símbolos dos átomos dos elementos envolvidos. (2.6)

**fóton** Partícula de energia constituinte da luz. (7.2)

**fração molar** Razão entre o número de mols de um componente de uma mistura e o número de mols de todos os componentes da mistura. (5.6)

**frequência ($\nu$)** Número de ondas que passam em um dado ponto por unidade de tempo. (7.1)

**função de estado** Propriedade determinada pelo estado do sistema. (6.3)

**fusão nuclear** Combinação de núcleos pequenos dando origem a núcleos maiores. (19.6)

## G

**gás ideal** Gás hipotético cujo comportamento pressão-volume-temperatura pode ser completamente descrito pela equação dos gases ideais. (5.4)

**gases nobres** Elementos não metálicos do Grupo 18 (ou 8A) (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). (2.4)

**grupo** Elementos em uma coluna vertical da Tabela Periódica. (2.4)

**grupo funcional** Parte de uma molécula caracterizada por um arranjo especial de átomos que é o principal responsável pelo comportamento químico dessa molécula. (24.1)

## H

**halogênios** Elementos não metálicos do Grupo 17 (ou 7A) (F, Cl, Br, I e At). (2.4)

**hibridização** Processo de mistura de orbitais atômicos em um átomo (geralmente o átomo central) para gerar um novo conjunto de orbitais atômicos. (10.4)

**hidratação** Processo em que um íon ou uma molécula é rodeado de moléculas de água com um determinado arranjo. (4.1)

**hidratos** Compostos que têm um número específico de moléculas de água ligadas a eles. (2.7)

**hidrocarbonetos** Compostos constituídos apenas por carbono e hidrogênio. (24.1)

**hidrocarbonetos alifáticos** Hidrocarbonetos que não contêm o grupo benzeno, ou anel benzênico. (24.1)

**hidrocarbonetos aromáticos** Hidrocarbonetos que contêm um ou mais anéis benzênicos. (24.1)

**hidrocarbonetos insaturados** Hidrocarbonetos que contêm ligações carbono-carbono duplas ou triplas. (24.2)

**hidrocarbonetos saturados** Hidrocarbonetos que contêm o número máximo de átomos de hidrogênio que podem se ligar com os átomos de carbono presentes. (24.2)

**hidrofílico** Que tem afinidade com a água. (12.8)

**hidrofóbico** Que não tem afinidade com a água. (12.8)

**hidrogenação** Adição de hidrogênio especialmente a compostos com ligações carbono-carbono duplas ou triplas. (22.2)

**hidrólise salina** Reação de um ânion ou de um cátion de um sal, ou ambos, com a água. (15.10)

**hipótese** Explicação plausível para um conjunto de observações. (1.3)

**homopolímero** Polímero feito de um só tipo de monômero. (25.2)

## I

**impurezas doadoras** Impurezas que fornecem elétrons de condução para semicondutores. (21.3)

**impurezas receptoras** Impurezas que aceitam elétrons de semicondutores. (21.3)

**indicadores** Substâncias que têm cores distintamente diferentes em meios ácido e básico. (4.7)

**intermediária** Espécie que aparece no mecanismo da reação (isto é, nas etapas elementares) mas não na reação global balanceada. (13.5)

**íon** Átomo ou grupo de átomos que tem carga positiva ou negativa. (2.5)

**íon complexo** Íon que contém um cátion metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou íons. (16.10)

**íon espectador** Íon que não está envolvido na reação global. (4.2)

**íon hidrônio** Próton hidratado, $H_3O^+$. (4.3)

**íon monoatômico** Íon que contém apenas um átomo. (2.5)

**íon poliatômico** Íon que contém mais de um átomo. (2.5)

**ionosfera** Camada mais elevada da atmosfera. (20.1)

**isoeletrônico** Íons, ou átomos e íons, que possuem o mesmo número de elétrons e que, portanto, possuem a mesma configuração eletrônica no estado fundamental. (8.2)

**isolante** Substância incapaz de conduzir corrente elétrica. (21.3)

**isômeros estruturais** Compostos que têm a mesma fórmula molecular mas estruturas diferentes. (24.2)

**isômeros geométricos** Compostos com o mesmo tipo e número de átomos e as mesmas ligações químicas, mas diferentes arranjos espaciais; tais isômeros não podem ser interconvertidos sem quebrar uma ligação química. (23.4)

**isômeros ópticos** Compostos que não são sobreponíveis à sua imagem refletida em um espelho. (23.4)

**isótopos** Átomos que têm o mesmo número atômico mas diferentes números de massa. (2.3)

## J

**Joule (J)** Unidade de energia expressa em newton × metro (N m). (5.7)

## K

**kelvin** Unidade de temperatura no SI. (1.7)

## L

**lei** Afirmação ou relação verbal ou matemática concisa que se observa sempre nas mesmas condições. (1.3)

**lei da ação das massas** Em uma reação reversível em equilíbrio e à temperatura constante, a razão entre as concentrações dos produtos e dos reagentes tem um valor constante, $K$ (a constante de equilíbrio). (14.1)

**lei da conservação da energia** A quantidade total de energia no Universo é constante. (6.1)

**lei da conservação da massa** A matéria não pode ser criada nem destruída. (2.1)

**lei das proporções definidas** Amostras diferentes do mesmo composto contêm sempre os seus elementos constituintes nas mesmas proporções em massa. (2.1)

**lei das proporções múltiplas** Se dois elementos podem se combinar para formar mais de um tipo de composto, as massas de um elemento que se combinam com uma dada massa de outro elemento estão entre si na razão de números inteiros pequenos. (2.1)

**lei de Avogadro** O volume de um gás é diretamente proporcional ao número de mols de gás presente, à pressão e temperatura constantes. (5.3)

**lei de Boyle** A pressão de uma certa quantidade de gás, mantido à temperatura constante, é inversamente proporcional ao volume do gás. (5.3)

**lei de Charles** O volume de uma quantidade fixa de gás, mantendo-se a pressão constante, é diretamente proporcional à temperatura absoluta do gás. (5.3)

**lei de Charles e Gay-Lussac** *Ver* lei de Charles.

**lei de Coulomb** A energia potencial entre dois íons é diretamente proporcional ao produto das suas cargas e inversamente proporcional à distância entre eles. (9.3)

**lei de Dalton das pressões parciais** A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões que cada gás exerceria se fosse o único a estar presente. (5.6)

**lei de difusão de Graham** Sob as mesmas condições de temperatura e de pressão, as taxas de difusão dos gases são inversamente proporcionais às raízes quadradas das suas massas molares. (5.7)

**lei de Henry** A solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão do gás sobre a solução. (12.5)

**lei de Hess** Quando os reagentes se transformam em produtos, a variação de entalpia é a mesma quer a reação se dê em uma só etapa ou em uma série de etapas. (6.6)

**lei de Raoult** A pressão de vapor do solvente sobre uma solução é dada pelo produto da pressão de vapor do solvente puro pela fração molar do solvente na solução. (12.6)

**lei de velocidade** Expressão que relaciona a velocidade de uma reação com a constante de velocidade e as concentrações dos reagentes. (13.2)

**liga** Solução sólida composta por dois ou mais metais, ou por um metal ou metais e um ou mais não metais. (21.2)

**ligação covalente** Ligação em que dois elétrons são compartilhados por dois átomos. (9.4)

**ligação covalente coordenada** Ligação em que o par de elétrons é fornecido por um dos dois átomos ligados; também se chama ligação dativa. (9.9)

**ligação covalente polar** Ligação em que os elétrons passam mais tempo na vizinhança de um átomo do que na do outro. (9.5)

**ligação de hidrogênio** Tipo especial de interação dipolo-dipolo entre um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de um elemento muito eletronegativo (F, N, O) e outro átomo de um dos três elementos eletronegativos. (11.2)

**ligação dupla** Dois átomos estão ligados por dois pares de elétrons. (9.4)

**ligação iônica** Força eletrostática que mantém os íons juntos em um composto iônico. (9.2)

**ligação múltipla** Ligação que se forma quando dois átomos compartilham dois ou mais pares de elétrons. (9.4)

**ligação pi ($\pi$)** Ligação covalente formada por sobreposição lateral dos orbitais; a sua densidade eletrônica está concentrada acima e abaixo do plano dos núcleos dos átomos ligados. (10.5)

**ligação sigma ($\sigma$)** Ligação covalente formada pela sobreposição frontal dos orbitais; a sua densidade eletrônica concentra-se entre os núcleos dos átomos ligados. (10.5)

**ligação simples** Ligação formada quando dois átomos se unem por um par de elétrons. (9.4)

**ligação tripla** Ligação formada quando dois átomos se unem por 3 pares de elétrons. (9.4)

**ligante** Molécula ou íon que está ligado ao íon metálico em um íon complexo. (23.3)

**litro** Volume ocupado por um decímetro cúbico. (1.7)

## M

**manômetro** Aparelho usado para medir a pressão de gases. (5.2)

**marcadores** Isótopos, especialmente isótopos radioativos, utilizados para marcar a trajetória dos átomos de um elemento em um processo químico ou biológico. (19.7)

**massa** Medida da quantidade de matéria contida em um objeto. (1.6)

**massa atômica** Massa de um átomo em unidades de massa atômica. (3.1)

**massa crítica** Massa mínima de materiais fissionáveis necessária para gerar uma reação nuclear em cadeia autossustentada. (19.5)

**massa molar ($\mathcal{M}$)** Massa (em gramas ou quilogramas) de um mol de átomos, moléculas ou outras partículas de uma substância. (3.2)

**massa molecular** Soma das massas atômicas (em u) dos átomos da molécula. (3.3)

**matéria** Tudo o que ocupa espaço e tem massa. (1.4)

**mecanismo de uma reação** Sequência de etapas elementares que conduz à formação do produto. (13.5)

**meia-vida ($t_{1/2}$)** Tempo necessário para a concentração de um reagente diminuir até a metade do seu valor inicial. (13.3)
**membrana semipermeável** Membrana que permite a passagem de moléculas de solvente, impedindo o movimento das moléculas de soluto. (12.6)
**mesosfera** Região entre a estratosfera e a ionosfera. (20.1)
**metais** Elementos que são bons condutores de calor e eletricidade e têm tendência para formar íons positivos em compostos iônicos. (2.4)
**metais alcalinos** Elementos do Grupo 1A (ou Grupo 1) (Li, Na, K, Rb, Cs e Fr). (2.4)
**metais alcalino-terrosos** Elementos do Grupo 2A (ou Grupo 2) (Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra). (2.4)
**metais de transição** Por exemplo, os elementos que possuem as subcamadas *d* não completamente preenchidas ou que originam facilmente cátions nessas condições. (7.9)
**metaloides** *Ver* semimetais.
**metalurgia** Ciência e tecnologia da separação de metais a partir dos seus minérios e da preparação de ligas metálicas. (21.2)
**método científico** Abordagem sistemática à pesquisa. (1.3)
**método do mol** Abordagem para determinar a quantidade de produto formado em uma reação. (3.8)
**mineral** Substância que ocorre naturalmente com composição química variável. (21.1)
**minério** Material de uma jazida mineral com uma concentração suficientemente elevada de modo a permitir uma extração economicamente favorável de um metal desejado. (21.1)
**miscível** Dois líquidos que são completamente solúveis um no outro em todas as proporções. (12.2)
**mistura** Combinação de duas ou mais substâncias em que elas retêm a sua identidade. (1.4)
**mistura heterogênea** Mistura em que os componentes permanecem fisicamente separados e podem ser vistos como componentes separados. (1.4)
**mistura homogênea** Após suficiente agitação, a composição da mistura é a mesma em todo o volume da mistura. (1.4)
**mistura racêmica** Mistura equimolar de dois enantiômeros. (23.4)
**modelo da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV)** Modelo que explica os arranjos geométricos dos pares eletrônicos compartilhados ou não compartilhados em torno de um átomo central em função das repulsões entre esses pares eletrônicos. (10.1)
**moderador** Substância que pode reduzir a energia cinética dos nêutrons. (19.5)
**mol (mol)** Quantidade de substância que contém tantas entidades elementares (átomos, moléculas ou outras partículas) quantos os átomos que existem em 12 gramas (ou 0,012 quilogramas) do isótopo de carbono 12. (3.2)
**molalidade** Número de mols do soluto dissolvido em um quilograma de solvente. (12.3)
**molaridade (*M*)** Número de mols de soluto em um litro de solução. (4.5)
**molécula** Agregado de pelo menos dois átomos em um determinado arranjo, ligados uns aos outros por forças especiais. (2.5)
**molécula apolar** Molécula que não possui momento de dipolo. (10.2)
**molécula diatômica** Molécula que consiste em dois átomos. (2.5)
**molécula diatômica homonuclear** Molécula diatômica contendo átomos do mesmo elemento. (10.7)
**molécula polar** Molécula que possui momento de dipolo. (10.2)
**molécula poliatômica** Molécula constituída por mais de dois átomos. (2.5)
**molecularidade de uma reação** Número de moléculas reagentes em uma etapa elementar. (13.5)
**momento de dipolo ($\mu$)** Produto da carga pela distância entre as cargas de uma molécula. (10.2)
**monômero** Unidade que se repete em um polímero. (25.2)
**mudança de fase** Transformação de uma fase em outra. (11.8)

## N

**não eletrólito** Substância que, quando dissolvida em água, origina uma solução que não é condutora de eletricidade. (4.1)
**não metal** Elemento que, em geral, é mau condutor de calor e eletricidade. (2.4)
**não volátil** Que não tem pressão de vapor mensurável. (12.6)
**nêutron** Partícula subatômica destituída de carga elétrica. A sua massa é ligeiramente superior à de um próton. (2.2)
**newton (N)** Unidade SI de força. (5.2)
**nó** Ponto em que a amplitude da onda é zero. (7.4)
**núcleon** Termo geral para os prótons e os nêutrons em um núcleo. (19.2)
**núcleo** Zona central de um átomo. (2.2)
**nucleotídeo** Unidade que se repete em cada fita de uma molécula de DNA e que consiste em uma ligação base-desoxirribose-fosfato. (25.4)
**número atômico (*Z*)** Número de prótons no núcleo de um átomo. (2.3)
**número de Avogadro ($N_A$)** $6{,}022 \times 10^{23}$; número de partículas em um mol. (3.2)
**número de coordenação** Em uma rede de um cristal, define-se como o número de átomos (ou íons) que envolvem um átomo (ou íon) (11.4). Em compostos de coordenação, define-se como o número de átomos doadores que envolvem o átomo metálico central em um complexo. (23.3)
**número de massa (*A*)** Número total de nêutrons e prótons presentes no núcleo de um átomo. (2.3)
**número de oxidação** Número de cargas que um átomo teria em uma molécula se os elétrons fossem completamente transferidos no sentido indicado pela diferença de eletronegatividade. (4.4)
**números quânticos** Números que descrevem a distribuição dos elétrons no átomo de hidrogênio e em outros átomos. (7.6)

## O

**onda** Propagação de uma perturbação vibracional pela qual é transmitida energia. (7.1)
**onda eletromagnética** Onda que tem um componente de campo elétrico e outro de campo magnético perpendiculares entre si. (7.1)
**orbital** *Ver* orbital atômico e orbital molecular.
**orbital atômico** Função de onda ($\Psi$) de um elétron em um átomo. (7.5)
**orbital híbrido** Orbital atômico obtido quando se combinam dois ou mais orbitais não equivalentes. (10.4)
**orbital molecular** Orbital resultante da interação dos orbitais atômicos dos átomos ligados. (10.6)
**orbital molecular antiligante** Orbital molecular que tem maior energia e menor estabilidade do que os orbitais atômicos de que se formou. (10.6)
**orbital molecular deslocalizado** Orbital molecular que não está confinado entre dois átomos adjacentes de uma ligação, mas que se estende por três ou mais átomos. (10.8)
**orbital molecular ligante** Orbital molecular que tem energia mais baixa e maior estabilidade do que os orbitais atômicos de que se formou. (10.6)
**orbital molecular pi** Orbital molecular em que a densidade eletrônica está concentrada acima e abaixo da linha que une os dois núcleos dos átomos ligados. (10.6)
**orbital molecular sigma** Orbital molecular em que a densidade eletrônica está concentrada em torno da linha que une os núcleos dos átomos ligados. (10.6)
**ordem de ligação** Diferença entre o número de elétrons em orbitais moleculares ligantes e orbitais moleculares antiligantes, dividido por dois. (10.7)
**ordem de reação** Soma dos expoentes a que se encontram elevadas as concentrações dos reagentes que figuram na lei de velocidade. (13.2)
**osmose** Movimento de moléculas de solvente através de uma membrana semipermeável,

a partir de um solvente puro ou de uma solução diluída para uma solução mais concentrada. (12.6)

**óxido anfotéro** Óxido que pode ter tanto propriedades ácidas quanto básicas. (8.6)

**oxiácido** Ácido que contém hidrogênio, oxigênio e outro elemento (elemento central). (2.7)

**oxiânion** Ânion derivado de um oxiácido. (2.7)

## P

**par ácido-base conjugado** Um ácido e a sua base conjugada ou uma base e o seu ácido conjugado. (15.1)

**par iônico** Um ou mais cátions e um ou mais ânions unidos por forças eletrostáticas. (12.7)

**par isolado** Elétrons de valência que não estão envolvidos na formação de ligações covalentes. (9.4)

**paramagnético** Que é atraído por um ímã. Uma substância paramagnética contém um ou mais elétrons desemparelhados. (7.8)

**partículas α** *Ver* raios alfa.

**partículas β** *Ver* raios beta.

**pascal (Pa)** Pressão de um newton por metro quadrado (1 $N/m^2$). (5.2)

**período** Linha horizontal da Tabela Periódica. (2.4)

**peso** Força exercida pela gravidade sobre um objeto. (1.7)

**pH** Simétrico do logaritmo da concentração hidrogeniônica. (15.3)

**pirometalurgia** Processos metalúrgicos que são executados a altas temperaturas. (21.2)

**plasma** Mistura gasosa de íons positivos e de elétrons. (19.6)

**polarímetro** Instrumento para medir a rotação da luz polarizada por isômeros ópticos. (23.4)

**polímero** Composto caracterizado por uma massa molar elevada, variando dos milhares aos milhões de gramas e constituído por unidades que se repetem muito. (25.1)

**ponto de congelamento** Temperatura na qual a fase sólida e a líquida de uma substância coexistem em equilíbrio. (11.8)

**ponto de ebulição** Temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão atmosférica exterior. (11.8)

**ponto de equivalência** Ponto em que um ácido reagiu completamente ou foi neutralizado pela base. (4.7)

**ponto de fusão** Temperatura na qual a fase sólida e a líquida de uma substância coexistem em equilíbrio. (11.8)

**ponto final** Valor do pH ao qual o indicador muda de cor. (16.5)

**ponto triplo** Estado em que as fases vapor, líquida e sólida de uma substância estão em equilíbrio. (11.9)

**porcentagem de ionização** Razão entre a concentração de ácido ionizado no equilíbrio e a concentração inicial do ácido. (15.5)

**porcentagem de rendimento** Razão entre o rendimento real e o rendimento teórico, multiplicada por 100%. (3.10)

**porcentagem em massa** Razão entre a massa de um soluto e a massa da solução, multiplicada por 100%. (12.3)

**pósitron** Partícula com a mesma massa do elétron, mas com carga +1. (19.1)

**potencial padrão de redução** Potencial medido à medida que ocorre uma reação de redução no eletrodo quando todos os solutos têm uma concentração de 1 *M* e todos os gases estão a 1 atm. (18.3)

**precipitado** Sólido insolúvel que se separa de uma solução. (4.2)

**precisão** Proximidade de concordância entre o valor de duas ou mais medidas da mesma quantidade. (1.8)

**pressão** Força aplicada por unidade de área. (5.2)

**pressão atmosférica** Pressão exercida pela atmosfera da Terra. (5.2)

**pressão atmosférica padrão (1 atm)** Pressão que suporta uma coluna de mercúrio com exatamente 76 cm de altura a 0 ºC e ao nível do mar. (5.2)

**pressão crítica ($P_c$)** Pressão mínima necessária para que se dê a liquefação à temperatura crítica. (11.8)

**pressão de vapor no equilíbrio** Pressão de vapor medida no equilíbrio dinâmico de condensação e evaporação a uma dada temperatura. (11.8)

**pressão e temperatura padrão (PTP)** 0ºC e 1 atm. (5.4)

**pressão osmótica ($\pi$)** Pressão necessária para parar a osmose. (12.6)

**pressão parcial** Pressão de um componente em uma mistura de gases. (5.6)

**primeira lei da termodinâmica** A energia pode ser convertida de uma forma em outra, mas não pode ser criada nem destruída. (6.3)

**princípio da incerteza de Heisenberg** É impossível conhecer simultaneamente, com certeza, o momento e a posição de uma dada partícula. (7.5)

**princípio de exclusão de Pauli** Em um dado átomo, não podem existir dois elétrons com os mesmos quatro números quânticos. (7.8)

**princípio de Le Châtelier** Se for aplicada uma perturbação exterior a um sistema em equilíbrio, o sistema se ajustará de modo a minimizar a ação dessa perturbação, até atingir uma nova posição de equilíbrio. (14.5)

**princípio de preenchimento (Aufbau)** À medida que os prótons são adicionados um a um ao núcleo para construir os elementos, os elétrons são adicionados um a um aos orbitais atômicos. (7.9)

**processo cloro-álcali** Produção de cloro gasoso pela eletrólise de uma solução aquosa de NaCl. (22.6)

**processos endotérmicos** Processos em que o sistema absorve calor da vizinhança. (6.2)

**processos exotérmicos** Processos em que o sistema libera calor para a vizinhança. (6.2)

**produto** Substância formada como resultado de uma reação química. (3.7)

**produto de solubilidade ($K_{ps}$)** Produto das concentrações molares dos íons constituintes, cada uma elevada à potência dada pelo seu coeficiente estequiométrico na equação de equilíbrio. (16.6)

**propriedade extensiva** Propriedade que depende da quantidade de matéria considerada. (1.6)

**propriedade física** Qualquer propriedade de uma substância que pode ser observada sem que seja necessário transformá-la em outra substância. (1.6)

**propriedade intensiva** Propriedade que não depende da quantidade de matéria considerada. (1.6)

**propriedade química** Qualquer propriedade de uma substância que não pode ser estudada sem converter a substância em outra substância qualquer. (1.6)

**propriedades coligativas** Propriedades de soluções que dependem do número de partículas do soluto em solução e não da sua natureza. (12.6)

**propriedades macroscópicas** Propriedades que podem ser medidas diretamente. (1.7)

**propriedades microscópicas** Propriedades que não podem ser medidas diretamente sem a ajuda de um microscópio ou outro instrumento especial. (1.7)

**proteína** Polímeros de aminoácidos. (25.3)

**proteína desnaturada** Proteína que não exibe atividades biológicas normais. (25.3)

**próton** Partícula subatômica que possui carga elétrica positiva unitária. A massa de um próton é cerca de 1840 vezes a do elétron. (2.2)

## Q

**qualitativo** Que consiste em observações gerais sobre o sistema. (1.3)

**quantidades estequiométricas** As quantidades molares exatas de reagentes e produtos que figuram em uma equação química. (3.9)

**quantitativo** Que envolve os números obtidos por várias medidas realizadas do sistema. (1.3)

**quantum** A menor quantidade de energia que pode ser emitida (ou absorvida) sob a forma de radiação eletromagnética. (7.1)

**química** Estudo da matéria e das transformações que ela sofre. (1.1)

**química orgânica** Ramo da química que estuda os compostos de carbono. (24.1)

**quiral** Compostos ou íons que não são sobreponíveis com as suas imagens em um espelho. (23.4)

**quociente de reação ($Q_c$)** Valor do quociente entre o produto das concentrações dos produtos de reação e o produto das concentrações dos reagentes, todas elas elevadas a expoentes correspondentes aos respectivos coeficientes estequiométricos, em qualquer situação fora do equilíbrio. (14.4)

## R

**radiação** Emissão e transmissão de energia pelo espaço sob a forma de partículas e/ou ondas. (2.2)

**radiação eletromagnética** Emissão e transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas. (7.1)

**radical** Qualquer fragmento neutro de uma molécula que contenha um elétron desemparelhado. (19.8)

**radioatividade** Desintegração espontânea de um átomo por emissão de partículas e/ou radiação. (2.2)

**raio atômico** Metade da distância entre os núcleos de dois átomos adjacentes do mesmo elemento em um metal. Para elementos que existem como unidades diatômicas, o raio atômico é metade da distância entre os núcleos dos dois átomos em uma dessas moléculas. (8.3)

**raio iônico** Raio de um cátion ou de um ânion medido em um composto iônico. (8.3)

**raios alfa ($\alpha$)** Íons hélio com carga positiva $+2$. (2.2)

**raios beta ($\beta$)** Elétrons. (2.2)

**raios gama ($\gamma$)** Radiação eletromagnética de elevada energia. (2.2)

**reação bimolecular** Etapa elementar que envolve duas moléculas. (13.5)

**reação de adição** Reação em que uma molécula se adiciona a outra. (24.2)

**reação de combinação** Reação em que duas ou mais substâncias se combinam para formar um só produto. (4.4)

**reação de combustão** Uma reação na qual uma substância reage com o oxigênio, geralmente com liberação de calor e de luz, constituindo a chama. (4.4)

**reação de condensação** Reação em que duas moléculas menores se combinam para formar uma molécula maior. A água é invariavelmente um dos produtos dessa reação. (24.4)

**reação de decomposição** Quebra de um composto em dois ou mais componentes. (4.4)

**reação de deslocamento** Reação em que um átomo ou íon de um composto é substituído por um átomo de outro elemento. (4.4)

**reação de desproporcionamento** Reação em que um elemento em um dado estado de oxidação é simultaneamente oxidado e reduzido. (4.4)

**reação de neutralização** Reação entre um ácido e uma base. (4.3)

**reação de oxidação** Semirreação que envolve perda de elétrons. (4.4)

**reação de oxidação-redução (oxirredução)** Reação que envolve transferência eletrônica ou variação do estado de oxidação dos reagentes. (4.4)

**reação de precipitação** Reação caracterizada pela formação de um precipitado. (4.2)

**reação de primeira ordem** Reação cuja velocidade depende da concentração de um reagente elevada à potência de 1. (13.3)

**reação de redução** Semirreação que envolve a captação de elétrons. (4.4)

**reação de segunda ordem** Reação cuja velocidade depende da concentração de um reagente ao quadrado ou das concentrações de dois reagentes, cada um elevado à potência de 1. (13.3)

**reação de semicélula** Reação de oxidação e redução nos eletrodos. (18.2)

**reação de substituição** Reação em que um átomo ou um grupo de átomos substitui um átomo ou grupos de átomos em outra molécula. (24.3)

**reação metatética** Reação que envolve troca de partes entre dois compostos. (4.2)

**reação nuclear em cadeia** Sequência de reações de fissão nuclear autossustentadas. (19.5)

**reação química** Processo em que uma substância (ou substâncias) é transformada em uma ou mais substâncias novas. (3.7)

**reação redox** Reação na qual há transferência de elétrons ou uma variação dos números de oxidação das substâncias participantes. (4.4)

**reação reversível** Reação que pode ocorrer em ambos os sentidos. (4.1)

**reação termonuclear** Reação de fusão nuclear que ocorre a temperaturas muito elevadas. (19.6)

**reação trimolecular** Etapa elementar que envolve três moléculas. (13.5)

**reação unimolecular** Etapa elementar em que só participa uma única molécula reagente. (13.5)

**reator regenerador** Reator nuclear que produz mais material fissionável do que utiliza. (19.5)

**reagente limitante** Reagente que é o primeiro a ser consumido em uma reação. (3.9)

**reagentes** Substâncias de partida em uma reação química. (3.7)

**reagentes em excesso** Um ou mais reagentes presentes em quantidades maiores do que as necessárias para reagir com a quantidade do reagente limitante. (3.9)

**regra de Hund** O arranjo mais estável de elétrons em subcamadas é o que tem o maior número de spins paralelos. (7.8)

**regra do octeto** Um átomo diferente do de hidrogênio tende a formar ligações de modo a ficar rodeado por oito elétrons de valência. (9.4)

**relação diagonal** Semelhanças entre pares de elementos em grupos e períodos diferentes da Tabela Periódica. (8.6)

**rendimento real** Quantidade de produto efetivamente obtida em uma reação. (3.10)

**rendimento teórico** Quantidade de produto prevista por uma equação química equilibrada quando todo o reagente limitante reagiu. (3.10)

**ressonância** Uso de duas ou mais estruturas de Lewis para representar uma dada molécula. (9.8)

## S

**sal** Composto iônico constituído por um cátion, com exceção de $H^+$ e por um ânion, com exceção de $OH^-$ ou $O^{2-}$. (4.3)

**saponificação** Produção de sabão. (24.4)

**segunda lei da termodinâmica** A entropia do universo aumenta em uma transformação espontânea e permanece constante em um processo de equilíbrio. (17.4)

**semicondutores** Elementos que normalmente não podem conduzir eletricidade, mas cuja condutividade pode ser bastante aumentada por elevação da temperatura ou por adição de determinadas impurezas. (21.3)

**semicondutores do tipo *n*** Semicondutores que contêm impurezas doadoras (21.3)

**semicondutores do tipo *p*** Semicondutores que contêm impurezas aceitadoras. (21.3)

**semimetais** Elementos com propriedades intermediárias entre as dos metais e as dos não metais. (2.4)

**semirreação** Reação que mostra os elétrons envolvidos em uma oxidação ou em uma redução (4.4)

**série das terras raras** *Ver* série dos lantanídeos.

**série de atividades** Resumo dos resultados de muitas possíveis reações de deslocamento. (4.4)

**série de decaimento radioativo** Sequência de reações nucleares que termina com a formação de um isótopo estável. (19.3)

**série dos actinídeos** Elementos que têm subcamadas 5*f* incompletas ou que facilmente dão origem a cátions que têm subcamadas 5*f* incompletas. (7.9)

**série dos lantanídeos (terras raras)** Elementos que têm subcamadas 4*f* incompletas ou que dão facilmente origem a cátions que têm subcamadas 4*f* incompletas. (7.9)

**série espectroquímica** Lista de ligantes colocada em ordem crescente da sua capacidade de desdobrar os níveis de energia do orbital *d*. (23.5)

**símbolo de Lewis** Símbolo de um elemento com os elétrons de valência representados por pontos. (9.1)

**sistema** Qualquer parte específica do universo que nos interessa. (6.2)

**sistema aberto** Sistema que pode trocar massa e energia (geralmente na forma de energia térmica) com a sua vizinhança. (6.2)

**sistema fechado** Sistema que permite a troca de energia (geralmente na forma de energia térmica) mas não de massa com a vizinhança. (6.2)

**Sistema Internacional de Unidades (SI)** Sistema de unidades baseado em unidades métricas. (1.7)

**sistema isolado** Sistema que não permite trocas de massa nem de energia com a vizinhança. (6.2)

***smog* fotoquímico** Formação de nevoeiro devido a reações dos gases de escape dos automóveis na presença da luz solar. (20.7)

**sobrepotencial** Diferença entre o potencial de eletrodo e o potencial de fato exigido para provocar a eletrólise. (18.8)

**sólido amorfo** Sólido que não tem um arranjo tridimensional regular de átomos ou moléculas. (11.7)

**sólido cristalino** Sólido rígido e que possui ordem de longo alcance; seus átomos, moléculas ou íons ocupam posições específicas. (11.4)

**solubilidade** Quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em uma certa quantidade de solvente a uma dada temperatura. (4.2, 16.6)

**solubilidade molar** Número de mols de soluto em um litro de uma solução saturada (L/mol). (16.6)

**solução** Mistura homogênea de duas ou mais substâncias. (4.1)

**solução aquosa** Solução em que o solvente é a água. (4.1)

**solução ideal** Qualquer solução que obedece à lei de Raoult. (12.6)

**solução insaturada** Solução que contém menos quantidade de soluto do que aquela que o solvente tem capacidade de dissolver. (12.1)

**solução padrão** Solução cuja concentração se conhece com acurácia. (4.7)

**solução saturada** Solução que se obtém quando se dissolve a quantidade máxima possível de uma substância em um solvente, a uma dada temperatura. (12.1)

**solução supersaturada** Solução que contém uma quantidade de soluto superior à que se encontra em uma solução saturada. (12.1)

**solução tampão** Solução de (a) um ácido ou uma base fracos e (b) a sua base ou ácido conjugados, respectivamente; ambos os componentes devem estar presentes. A solução tem a capacidade de resistir a variações de pH quando se adicionam pequenas quantidades quer de ácido quer de base. (16.3)

**soluto** Substância presente em menor quantidade em uma solução. (4.1)

**solvatação** Processo em que um íon ou uma molécula são rodeados por moléculas de solvente dispostas de um determinado modo. (12.2)

**solvente** Substância presente em maior quantidade numa solução. (4.1)

**sublimação** Processo em que as moléculas passam diretamente da fase sólida para a fase de vapor. (11.8)

**substância** Forma de matéria que tem uma composição bem-definida ou constante (o número e o tipo de unidades básicas presentes) e propriedades características. (1.4)

**super-resfriamento** Resfriamento de um líquido abaixo do seu ponto de solidificação sem se formar o sólido. (11.8)

## T

**Tabela Periódica** Arranjo dos elementos na forma de tabela. (2.4)

**temperatura crítica ($T_c$)** Temperatura acima da qual um gás não se liquefaz. (11.8)

**tempo de meia-vida** *Ver* meia-vida. (13.3)

**tempo de semitransformação** *Ver* meia--vida. (13.3)

**tensão superficial** Energia necessária para aumentar a superfície de um líquido de uma unidade de área. (11.3)

**teoria** Princípio unificador que explica um conjunto de fatos e as leis que neles se baseiam. (1.3)

**teoria cinética molecular dos gases** Tratamento do comportamento de um gás com base no movimento aleatório (ao acaso) das moléculas. (5.7)

**teoria de bandas** Elétrons deslocalizados movem-se livremente em «bandas» formadas pela sobreposição de orbitais moleculares. (21.3)

**terceira lei da termodinâmica** A entropia de uma substância cristalina perfeita é nula à temperatura de zero absoluto. (17.4)

**termodinâmica** Estudo científico da conversão entre a energia térmica (calor) e outras formas de energia. (6.3)

**termoquímica** Estudo das trocas de calor nas reações químicas. (6.2)

**termosfera** Região da atmosfera em que a temperatura aumenta continuamente com a altitude. (20.1)

**titulação** Adição gradual de uma solução de concentração acuradamente conhecida a outra solução de concentração desconhecida até que a reação química entre as duas soluções esteja completa. (4.7)

**trabalho** Variação orientada de energia que resulta de um processo. (6.1)

**transmutação nuclear** Transformação de um núcleo resultante do seu bombardeamento com nêutrons ou com outras partículas. (19.1)

**troposfera** Região da atmosfera que contém aproximadamente 80% da massa total do ar e praticamente todo o vapor de água da atmosfera. (20.1)

## U

**unidade de massa atômica (u)** Massa exatamente igual a 1/12 da massa do átomo de carbono-12. (3.1)

## V

**vaporização** Liberação de moléculas da superfície de um líquido; também designada por evaporação. (11.8)

**velocidade de uma reação** Taxa de variação da concentração de um reagente ou produto de reação com o tempo. (13.1)

**velocidade quadrática média ($U_{vqm}$)** Velocidade molecular média a uma dada temperatura. (5.7)

**vidro** Produto de fusão de materiais inorgânicos, opticamente transparente, que resfriou até um estado rígido não cristalino. (11.7)

**viscosidade** Medida da resistência que um fluido apresenta para fluir. (11.3)

**vizinhança** O que resta do universo fora do sistema. (6.2)

**volátil** Que possui uma pressão de vapor mensurável. (12.6)

**voltagem da célula** Diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo de uma célula galvânica. (18.2)

**volume** Comprimento ao cubo. (1.6)

## Z

**zero absoluto** A temperatura mais baixa que se pode atingir teoricamente. (5.3)

# Respostas

## Capítulo 1

**1.4** (a) Hipótese. (b) Lei. (c) Teoria. **1.12** (a) Transformação física. (b) Transformação química. c)Transformação física (d) Transformação química. (e) Transformação física. **1.14** (a) Cs. (b) Ge. (c) Ga. (d) Sr. (e) U. (f) Se. (g) Ne. (h) Cd. **1.16** (a) Mistura homogênea. (b) Elemento. (c) Composto. (d) Mistura homogênea. (e) Mistura heterogênea. (f) Mistura heterogênea. (g) Elemento. **1.22** 71,2 g. **1.24** (a) 41°C. (b) 11,3°F. (c) $1{,}1 \times 10^4$°F. (d) 233°C. **1.26** (a) −196°C. (b) −269°C. (c) 328°C. **1.30** (a) 0,0152. (b) 0,0000000778. **1.32** (a) $1{,}8 \times 10^{-2}$. (b) $1{,}14 \times 10^{10}$. (c) $-5 \times 10^4$. (d) $1{,}3 \times 10^3$. **1.34** (a) Um. (b) Três. (c) Três. (d) Quatro. (e) Dois ou três. (f) Um. (g) Um ou dois. **1.36** (a) 1,28. (b) $3{,}18 \times 10^{-3}$ mg. (c) $8{,}14 \times 10^7$ dm. (d) 3,8 m/s. **1.38** As medidas do alfaiate X são as mais precisas. As de Y são as medidas menos acuradas e menos precisas. As do alfaiate Z são as mais acuradas. **1.40** (a) $1{,}10 \times 10^8$ mg. (b) $6{,}83 \times 10^{-5}$ m$^3$. (c) $7{,}2 \times 10^3$ L. (d) $6{,}24 \times 10^{-8}$ lb. **1.42** $3{,}1557 \times 10^7$ s. **1.44** (a) 118 pol/s. (b) $1{,}80 \times 10^2$ m/min. (c) 10,8 km/h. **1.46** 178 mph. **1.48** $3{,}7 \times 10^{-3}$ g Pb. **1.50** (a) $1{,}5 \times 10^2$ lb. (b) $4{,}4 \times 10^{17}$ s. (c) 2,3 m. (d) $8{,}86 \times 10^4$ L. **1.52** $6{,}25 \times 10^{-4}$ g/cm$^3$. **1.54** (a) Química. (b) Química. (c) Física. (d) Física. (e) Química. **1.56** 2,6 g/cm$^3$. **1.58** 9,20 cm. **1.60** 767 mph. **1.62** O líquido deve ser menos denso que o gelo; a temperatura deve ser inferior a 0°C. **1.64** $2{,}3 \times 10^3$ cm$^3$. **1.66** 6,4¢. **1.68** 73°S. **1.70** (a) $8{,}6 \times 10^3$ L ar/dia. (b) 0,018L CO/dia. **1.72** 26 700 000 bolas. **1.74** $7{,}0 \times 10^{20}$ L. **1.76** 88 lb; 40 kg. **1.78** O: $4{,}0 \times 10^4$ g; C: $1{,}1 \times 10^4$ g; H: $6{,}2 \times 10^3$ g; N: $2 \times 10^3$ g; Ca: $9{,}9 \times 10^2$ g; P: $7{,}4 \times 10^2$ g. **1.80** $4{,}6 \times 10^2$°C; $8{,}6 \times 10^2$°F. **1.82** \$$2{,}4 \times 10^{12}$. **1.84** $5{,}4 \times 10^{22}$ átomos de Fe. **1.86** 29 vezes. **1.88** $1{,}450 \times 10^{-2}$ mm. **1.90** $1{,}3 \times 10^3$ mL. **1.92** (a) 11,063 mL. (b) 0,78900 g/mL. (c) 7,140 g/mL. **1.94** 0,88 s. **1.96** (a) 327 L CO. (b) $5{,}0 \times 10^{-8}$ g/L. (c) $1{,}20 \times 10^3$ $\mu$g/mL.**1.98** 0,853 cm. **1.100** $4{,}97 \times 10^4$ g. **1.102** 2,413 g/mL. **1.104** A garrafa quebrará.

## Capítulo 2

**2.8** 0,12 mi. **2.14** 145. **2.16** N(7,8,7); S(16,17,16); Cu(29,34,29); Sr(38,46,38); Ba(56,74,56); W(74,112,74); Hg(80,122,80). **2.18** (a) ${}^{186}_{74}W$ (b) ${}^{201}_{80}Hg$. **2.24** (a) O caráter metálico aumenta de cima para baixo em um grupo. (b) O caráter metálico diminui da esquerda para a direita. **2.26** F e Cl; Na e K; P e N. **2.32** (a) Moléculas diatômicas e composto. (b) Molécula poliatômica e composto. (c) Molécula poliatômica e elemento. **2.34** (a) $H_2$ e $F_2$. (b) HCl e CO. (c) $S_8$ e $P_4$. (d) $H_2O$ e $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarose). **2.36** (prótons, elétrons): $K^+$ (19,18); $Mg^{2+}$(12,10); $Fe^{3+}$(26,23); $Br^-$(35,36); $Mn^{2+}$(25,23); $C^{4-}$(6,10); $Cu^{2+}$(29,27). **2.44** (a) CuBr. (b) $Mn_2O_3$. (c) $Hg_2I_2$. (d) $Mg_3(PO_4)_2$. **2.46** (a) $AlBr_3$. (b) $NaSO_2$. (c) $N_2O_5$. (d) $K_2Cr_2O_7$. **2.48** $C_2H_6O$. **2.50** Iônicos: NaBr, $BaF_2$, CsCl. Moleculares: $CH_4$, $CCl_4$, ICl, $NF_3$. **2.58** (a) Hipoclorito de potássio. (b) Carbonato de prata. (c) Cloreto de ferro (II). (d) Permanganato de potássio. (e) Clorato de césio. (f) Ácido hipoiodoso. (g) Óxido de ferro (II). (h) Óxido de ferro (III). (i) Cloreto de titânio (IV). (j) Hidreto de sódio. (k) Nitreto de lítio. (l) Óxido de sódio. (m) Peróxido de sódio. (n) Cloreto de ferro(III) hexahidratado. **2.60** (a) CuCN. (b) $Sr(ClO_2)_2$. (c) $HBrO_4$. (d) HI(*aq*). (e) $Na_2(NH_4)PO_4$. (f) $PbCO_3$. (g) $SnF_2$. (h) $P_4S_{10}$. (i) HgO. (j) $Hg_2I_2$. (k) $SeF_6$. **2.62** (a) Pentóxido de dinitrogênio ($N_2O_5$). (b) trifluoreto de boro ($BF_3$). (c) hexabrometo de dialumínio ($Al_2Br_6$). **2.64** (a) ${}^{52}_{25}Mn$. (b) ${}^{22}_{10}Ne$ (c) ${}^{107}_{47}Ag$. (d) ${}^{127}_{53}I$. (e) ${}^{239}_{94}Pu$. **2.66** (c) Alterar a carga elétrica de um átomo geralmente tem um efeito acentuado nas suas propriedades químicas. **2.68** $I^-$. **2.70** NaCl é um composto iônico, e não forma moléculas. **2.72** Elementos: (b), (c), (e), (f), (g), (j), (k). Moléculas mas não compostos: (b), (f), (g), (k). Compostos mas não moléculas: (i), (l). Compostos e moléculas: (a), (d), (h). **2.74** (a) Ne: 10 p, 10 n. (b) Cu: 29 p, 34 n. (c) Ag: 47 p, 60 n. (d) W: 74 p, 108 n. (e) Po: 84 p, 119 n. (f) Pu: 94 p, 140 n. **2.76** (a) Cu. (b) P. (c) Kr. (d) Cs. (e) Al. (f) Sb. (g) Cl. (h) Sr. **2.78** (a) A magnitude da difusão de uma partícula depende do número de prótons presente. (b) Densidade de um núcleo: $3{,}25 \times 10^{14}$ g/cm$^3$; densidade do espaço ocupado pelos elétrons: $3{,}72 \times 10^{-4}$ g/cm$^3$. O resultado apoia o modelo de Rutherford. **2.80** A fórmula empírica e a fórmula molecular do acetaminofeno são ambas $C_8H_9NO_2$. **2.82** (a) Cloreto de estanho (IV). (b) Óxido de cobre (I). (c) Nitrato de cobalto(II). (d) Dicromato de sódio. **2.84** (a) Compostos iônicos formados entre elementos metálicos e não metálicos. (b) Metais de transição, lantânideos e actínideos. **2.86** ${}^{23}Na$. **2.88** Hg e $Br_2$. **2.90** $H_2$, $N_2$, $O_2$, $F_2$, $Cl_2$, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. **2.92** Não reativos. He, Ne e Ar são quimicamente inertes. **2.94** O Ra é um produto da desintegração radioativa do U-238. **2.96** ${}^{77}Se^{2-}$. **2.98** (a) NaH, hidreto de sódio. (b)$B_2O_3$, trióxido de diboro. (c) $Na_2S$, sulfeto de sódio. (d)$AlF_3$, fluoreto de alumínio. (e) $OF_2$, difluoreto de oxigênio. (f) $SrCl_2$, cloreto de estrôncio. **2.100** $NF_3$ (trifluoreto de nitrogênio), $PBr_5$ (pentabrometo de fósforo), $SCl_2$ (dicloreto de enxofre). **2.102** 1.ª linha: $Mg^{2+}$, $HCO_3^-$, $Mg(HCO_3)_2$. 2.ª linha: $Sr^{2+}$, $Cl^-$, cloreto de estrôncio. 3.ª linha: $Fe(NO_2)_3$, nitrato de ferro(III). 4.ª linha: $Mn^{2+}$, $ClO_3^-$, $Mn(ClO_3)_2$. 5.ª linha: $Sn^{4+}$, $Br^-$, brometo de estanho(IV). 6.ª linha: $Co_3(PO_4)_2$, fosfato de cobalto(II). 7.ª linha: $Hg_2I_2$, iodeto de mercúrio(I). 8.ª linha: $Cu^+$, $CO_3^{2-}$ carbonato de cobre(I). 9.ª linha: $Li^+$, $N^{3-}$, $Li_3N$. 10.ª linha: $Al_2S_3$, sulfeto de alumínio. **2.104** $1{,}91 \times 10^{-8}$ g. A massa é demasiado reduzida para ser detectada. **2.106** (a) O volume de uma esfera é dado por $V = (4/3)\pi r^3$. O volume também é proporcional ao número de nêutrons e de prótons, ou ao número de massa *A*. Portanto, $r^3 \propto A$ ou $r \propto A^{1/3}$. (b) $5{,}1 \times 10^{-44}$ m$^3$. (c) O núcleo ocupa apenas $3{,}5 \times 10^{-13}$% do volume do átomo. O resultado está conforme o modelo de Rutherford. **2.108** (a) Sim. (b) Etano: $CH_3$ e $C_2H_6$. Acetileno: CH e $C_2H_2$. **2.110** Manganês (Mn). **2.112** Da esquerda para a direita: ácido clórico, ácido nitroso, ácido cianídrico e ácido sulfúrico. **2.114** $XY_2$. X pertence provavelmente ao Grupo 4 ou ao Grupo 14 e Y pertence provavelmente ao Grupo 16. Exemplos: óxido de titânio(IV) ($TiO_2$), óxido de estanho(IV) ($SnO_2$) e óxido de chumbo (IV) ($PbO_2$).

## Capítulo 3

**3.6** 7,5% e 92,5%. **3.8** $5{,}1 \times 10^{24}$ u. **3.12** $5{,}8 \times 10^3$ anos-luz. **3.14** $9{,}96 \times 10^{-15}$ mol Co. **3.16** $3{,}01 \times 10^3$ g Au. **3.18** (a) 1,244

$\times 10^{-22}$ g/átomo de As. (b) $9{,}746 \times 10^{-23}$ g/átomo de Ni. **3.20** $6{,}0 \times 10^{20}$ átomos de Cu. **3.22** Pb. **3.24** (a) 73,89 g. (b) 76,15 g. (c) 119,37 g. (d) 176,12 g. (e) 101,11 g. (f) 100,95 g. **3.26** $6{,}69 \times 10^{21}$ moléculas de $C_2H_6$. **3.28** C: $1{,}10 \times 10^{26}$ átomos; S: $5{,}50 \times 10^{25}$ átomos H: $3{,}30 \times 10^{26}$ átomos; O: $5{,}50 \times 10^{25}$ átomos. **3.30** $8{,}56 \times 10^{22}$ moléculas. **3.34** 7. **3.40** C: 10,06%; H: 0,8442%; Cl: 89,07%. **3.42** $NH_3$. **3.44** $C_2H_3NO_5$. **3.46** 39,3 g de S. **3.48** 5,97 g de F. **3.50** (a) $CH_2O$. (b) KCN. **3.52** $C_6H_6$. **3.54** $C_5H_8O_4NNa$. **3.60** (a) $2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$. (b) $2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$. (c) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. (d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. (e) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. (f) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$. (g) $2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$. (h) $2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$. (i) $CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$. (j) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$. (k) $Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$. (l) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$. (m) $S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$. (n) $2NH_3 + 3CuO \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.64** (d). **3.66** 1,01 mol. **3.68** 20 mol. **3.70** (a) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. (b) 78,3 g. **3.72** 255,9 g; 0,324 L. **3.74** 0,294 mol. **3.76** (a) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. (b) 20 g. **3.78** 18,0 g. **3.82** 6 mols de $NH_3$ produzidos e 1 mol de $H_2$ em excesso. **3.84** (a) $2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$. (b) 5,23 g de $NH_3$; 21,0 g de $H_2SO_4$. **3.86** HCl; 23,4 g. **3.90** (a) 7,05 g. (b) 92,9%. **3.92** $3{,}48 \times 10^3$ g. **3.94** 8,55 g; 76,6%. **3.96** $^{85}Rb$: 72,1%; $^{87}Rb$: 27,9%. **3.98** (b). **3.100** (a) $C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O$. (b) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow CO_2 + NaCl + H_2O$. (c) $6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$. (d) $PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$. (e) $3CuO + 2NH_3 \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.102** $Cl_2O_7$. **3.104** 18,7 g. **3.106** (a) 0,212 mol. (b) 0,424 mol. **3.108** 18. **3.110** $2{,}4 \times 10^{23}$ átomos. **3.112** 65,4 u; Zn. **3.114** 89,5%. **3.116** $CH_2O$; $C_6H_{12}O_6$. **3.118** 51,9 g/mol; Cr. **3.120** $1{,}6 \times 10^4$ g/mol. **3.122** NaBr: 24,03%; $Na_2SO_4$: 75,97%. **3.124** $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$. **3.126** Ca: 38,76%; P: 19,97%; O: 41,27%. **3.128** Sim. **3.130** $2{,}01 \times 10^{21}$ moléculas. **3.132** 16,00 u. **3.134** (e). **3.136** $PtCl_2$; $PtCl_4$. **3.138** (a) 12 g; 28 mL. (b) 15 g. **3.140** (a) X: $MnO_2$; Y: $Mn_3O_4$. (b) $3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$. **3.142** $6{,}1 \times 10^5$ ton. **3.144** $C_3H_2ClF_5O$. C: 19,53%; H: 1,093%; Cl: 19,21%; F: 51,49%; O: 8,672%. **3.146** $Mg_3N_2$ (nitreto de magnésio). **3.148** $PbC_8H_{20}$. **3.150** (a) $4{,}3 \times 10^{22}$ átomos. (b) $1{,}6 \times 10^2$ pm. **3.152** 28,97 g/mol. **3.154** (a) $Fe_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$. (b) 396 g $FeCl_3$. **3.156** (a) $C_3H_8 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 7H_2$. (b) $9{,}09 \times 10^2$ kg. **3.158** (a) Existe apenas um reagente e por isso o uso de "reagente limitante" é desnecessário. (b) O termo "reagente limitante" aplica-se geralmente a apenas um reagente. **3.160** (a) $0{,}47\ \$/\mathrm{kg}$. (b) 0,631 kg de $K_2O$. **3.162** $BaBr_2$. **3.164** NaCl: 32,17%; $Na_2SO_4$: 20,09%; $NaNO_3$: 47,75%.

## Capítulo 4

**4.8** (c). **4.10**(a) Eletrólito forte. (b) Não eletrólito. (c) Eletrólito fraco. (d) Eletrólito forte. **4.12** (b) e (c). **4.14** O HCl não ioniza em benzeno. **4.18** (b). **4.20** (a) Insolúvel. (b) Solúvel. (c) Solúvel. (d) Insolúvel. (e) Solúvel. **4.22**(a) Iônica: $2Na^+ + S^{2-} + Zn^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow ZnS + 2Na^+ + 2Cl^-$. Iônica simplificada: $Zn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow ZnS$. (b) Iônica: $6K^+ + 2PO_4^{3-} + 3Sr^{2+} + 6NO_3^- \longrightarrow Sr_3(PO_4)_2 + 6KNO_3$. Iônica simplificada: $3Sr^{2+} + 2PO_4^{3-} \longrightarrow Sr_3(PO_4)_2$. (c) Iônica: $Mg^{2+} + 2NO_3^- + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+ + 2NO_3^-$ Iônica simplificada: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$. **4.24** (a) Adicionar íons cloreto. (b) Adicionar íons hidróxido. (c) Adicionar íons carbonato. (d) Adicionar íons sulfato. **4.32** (a) Base de Brønsted. (b) Base de Brønsted. (c) Ácido de Brønsted. (d) Base de Brønsted e ácido de Brønsted. **4.34** (a) Iônica: $CH_3COOH + K^+ + OH^- \longrightarrow K^+ + CH_3COO^- + H_2O$; Iônica simplificada: $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$. (b) Iônica: $H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O$; Iônica simplificada: $H_2CO_3 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O$. (c) Iônica: $2H^+ + 2NO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O$; Iônica simplificada: $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$. **4.44** (a) $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$; $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$. Agente oxidante: $O_2$; agente redutor: Fe. (b) $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: $Cl_2$; agente redutor: $Br^-$. (c) $Si \longrightarrow Si^{4+} + 4e^-$; $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$. Agente oxidante: $F_2$; agente redutor: Si. (d) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: $Cl_2$; agente redutor: $H_2$. **4.46** (a) +5. (b) +1. (c) +3. (d) +5. (e) +5. (f) +5. **4.48** São todos zero. **4.50** (a) −3. (b) −1/2. (c) −1. (d) +4. (e) +3. (f) −2. (g) +3. (h) +6. **4.52** Li e Ca. **4.54** (a) Não há reação. (b) Não há reação. (c) $Mg + CuSO_4 \longrightarrow MgSO_4 + Cu$. (d) $Cl_2 + 2KBr \longrightarrow Br_2 + 2KCl$. **4.56** (a) Combinação. (b) Decomposição. (c) Deslocamento. (d) Desproporcionação. **4.58** $O_2^+$. **4.62** Dissolver 15,0 g de $NaNO_3$ em água suficiente para perfazer 250 mL. **4.64** 10,8 g. **4.66**(a) 1,37 *M*. (b) 0,426 *M*. (c) 0,716 *M*. **4.68** (a) 6,50 g. (b) 2,45 g. (c) 2,65 g. (d) 7,36 g. (e) 3,95 g. **4. 70** 11,83 g. **4.74** 0,0433 *M*. **4.76** 126 mL. **4.78** 1,09 *M*. **4.82** 35,73%. **4.84** 0,00975 *M*. **4.90** 0,217 *M*. **4.92** (a) 6,00 mL. (b) 8,00 mL. **4.96** $9{,}44 \times 10^{-3}$ g. **4.98** 0,06020 *M*. **4.100** 6,15 mL. **4.102** 0,232 mg. **4.104** (i) Apenas o oxigênio alimenta a combustão. (ii) Apenas $CO_2$ reage com $Ca(OH)_2(aq)$ para formar $CaCO_3$ (precipitado branco). **4.106** 1,26 *M*. **4.108**(a) 15,6 g $Al(OH)_3$. (b) $[Al^{3+}] = 0{,}250\ M$, $[NO_3^-] = 2{,}25\ M$, $[K^+]$ 1,50 *M*. **4.110** 0,171 *M*. **4.112** 0,115 *M*. **4.114** Ag: 1,25 g; Zn: 2,12 g. **4.116** 0,0721 *M* NaOH. **4.118** 24,0 g/mol; Mg. **4.120** 2. **4.122** 1,72 *M*. **4.124** Apenas o Fe(II) é oxidado pela solução de $KMnO_4$ e, portanto, pode passar da cor púrpura para incolor. **4.126** Os íons são removidos quando o $BaSO_4$ precipita. **4.128** $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. **4.130** (i) Teste de condutividade. (ii) Apenas NaCl reage com $AgNO_3$ para formar precipitado de AgCl. **4.132** O íon $Cl^-$ não pode aceitar quaisquer elétrons. **4.134** A reação é demasiado violenta. **4.136** Use bicabornato de sódio: $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$. NaOH é uma substância cáustica e não é seguro utilizá-la desta forma. **4.138** (a) Condutividade. Reage com $AgNO_3$ para formar AgCl. (b) Solúvel em água. Não eletrolítica. (c) Possui propriedades dos ácidos. (d) Solúvel. Reage com ácidos para dar $CO_2$. (e) Solúvel, eletrólito forte. Reage com ácidos para dar $CO_2$. (f) Eletrólito fraco e ácido fraco. (g) Solúvel em água. Reage com NaOH para produzir precipitado de $Mg(OH)_2$. (h) Eletrólito forte e base forte. (i) Odor característico. Eletrólito fraco e base fraca. (j) Insolúvel. Reage com ácidos. (k) Insolúvel. Reage com ácidos para produzir $CO_2$. **4.140** NaCl: 44,11%; KCl: 55,89%. **4.142** (a) $AgOH(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow AgNO_3(aq) + H_2O(l)$. **4.144** 1,33 g. **4.146** 56,18%. **4.148** (a) 1,40 *M*. (b) 4,96 g. **4.150** (a) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$. (b) 97,99%. **4.152** Zero. **4.154** 0,224%. Sim. **4.156**(a) $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$. (b) $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$. (c) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. (d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. **4.158** Sim. **4.160** (a) $8{,}316 \times 10^{-7}\ M$. (b) $3{,}286 \times 10^{-5}$ g. **4.162** $[Fe^{2+}] = 0{,}0920\ M$, $[Fe^{3+}] = 0{,}0680\ M$. **4.164** (a) Precipitação: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$; ácido-base: $Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$; redox: $MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2$. (b) NaOH é mais caro do que CaO. (c) A dolomita fornece Mg adicional. **4.166** $D < A < C < B$. D = Au, A = Cu, C = Zn, B = Mg. **4.168**(a) $Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2 + BaSO_4$. (b) 14,6 g $Cu(OH)_2$, 35,0 g $BaSO_4$. $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0{,}0417\ M$.

## Capítulo 5

**5.14** 0,797 atm; 80,8 kPa. **5.18** (1) b. (2) a. (3) c. (4) a. **5.20** 53 atm. **5.22** (a) 0,69 L. (b) 61 atm. **5.24** $1{,}3 \times 10^2$ K. **5.26** $ClF_3$. **5.32**

6,2 atm. **5.34** 745 K. **5.36** 1,9 atm. **5.38** 0,82 L. **5.40** 45,1 L. **5.42** $6{,}1 \times 10^{-3}$ atm. **5.44** 35,1 g/mol. **5.46** $N_2$: $2{,}1 \times 10^{22}$; $O_2$: $5{,}7 \times 10^{21}$; Ar: $3 \times 10^{20}$. **5.48** 2,98 g/L. **5.50** $SF_4$. **5.52** $F_2$: 59,7%; $Cl_2$: 40,3%. **5.54** 370 L. **5.56** 88,9%. **5.58** M + 3HCl $\longrightarrow$ (3/2) $H_2$ + $MCl_3$; $M_2O_3$, $M_2(SO_4)_3$. **5.60** $2{,}84 \times 10^{-2}$ mol de $CO_2$; 94,7%. As impurezas não devem reagir com HCl para produzir $CO_2$. **5.62** $1{,}71 \times 10^3$ L. **5.64** 86,0%. **5.68** (a) 0,89 atm. (b) 1,4 L. **5.70** 349 mmHg. **5.72** 19,8 g. **5.74** $H_2$: 650 mmHg; $N_2$: 217 mmHg. **5.76** (a) Caixa da direita. (b) Caixa da esquerda. **5.82** $N_2$: 472 m/s; $O_2$: 441 m/s; $O_3$: 360 m/s. **5.84** 2,8 m/s; 2,7 m/s. O quadrado origina valores maiores. **5.86** 1,0043. **5.88** 4. **5.94** Não. **5.96** Ne. **5.98** $C_6H_6$. **5.100** 445 mL. **5.102** (a) 9,53 atm. (b) $Ni(CO)_4$ decompõe-se originando CO, o que faz aumentar a pressão. **5.104** $1{,}30 \times 10^{22}$ moléculas; $CO_2$, $O_2$, $N_2$, $H_2O$. **5.106** $5{,}25 \times 10^{18}$ kg. **5.108** 0,0701 *M*. **5.110** He: 0,16 atm; Ne: 2,0 atm. **5.112** HCl dissolve-se na água originando o vácuo parcial. **5.114** 7. **5.116** (a) 61,2 m/s. (b) $4{,}58 \times 10^{-4}$ s. (c) 328 m/s; 366 m/s. A velocidade 328 m/s é a de um determinado átomo e $u_{vqm}$ é um valor médio. **5.118** $2{,}09 \times 10^4$ g; $1{,}58 \times 10^4$ L. **5.120** Pressão parcial mais elevada de $C_2H_4$ no interior do saco de papel. **5.122** Igualar a pressão quando a quantidade de tinta diminui. **5.124** (a) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. (b) 0,0821 L · atm/K · mol. **5.126** $C_6H_6$. **5.128** A diminuição da pressão atmosférica fez os gases prejudiciais (CO, $CO_2$, $CH_4$) saírem da mina e o homem sufocou-se. **5.130** $Br_2$ (159,8 g/mol; vermelha 1); $SO_3$ (80,07 g/mol; amarela 2); $N_2$ (28,02 g/mol; verde 3); $CH_4$ (16,04 g/mol; azul 4). **5.132** (a) $5 \times 10^{-22}$ atm. (b) $5 \times 10^{20}$ L/g de H. **5.134** 91%. **5.136** $1{,}7 \times 10^{12}$ moléculas. **5.138** 4,66 L. **5.140** $7{,}0 \times 10^{-3}$ m/s; $3{,}5 \times 10^{-30}$ J. **5.142** $2{,}3 \times 10^3$ L. **5.144** $1{,}8 \times 10^2$ mL. **5.146** (a) $1{,}09 \times 10^{44}$ moléculas. (b) $1{,}18 \times 10^{22}$ moléculas/inspiração. (c) $2{,}60 \times 10^{30}$ moléculas. (d) $2{,}39 \times 10^{-14}$; $3 \times 10^8$ moléculas. (e) Mistura de ar completa; nenhuma molécula escapou para a atmosfera exterior; nenhuma molécula foi usada durante o metabolismo, fixação de nitrogênio, etc. **5.148** 3,7 nm; 0,31 nm. **5.150** 0,54 atm. **5.152** $H_2$: 0,5857; $D_2$: 0,4143. **5.154** 53,4%. **5.156** CO: 54,4%; $CO_2$: 45,6%. **5.158** $CH_4$: 0,789; $C_2H_6$: 0,211. **5.160** (a) $8(4\pi r^3/3)$. (b) $(16/3)N_A\pi r^3$. O volume excluído é 4 vezes o volume dos átomos. **5.162** $CH_4$. **5.164** NO. **5.166** (b). **5.168**(i) (b) 8,0 atm. (c) 5,3 atm. (ii) $P_T$ = 5,3 atm. $P_A$ = 2,65 atm. $P_B$ = 2,65 atm. **5.170** $CH_4$: 2,3 atm. $C_2H_6$: 0,84 atm. $C_3H_8$: 1,4 atm.

## Capítulo 6

**6.16** (a) 0. (b) −9,5 J. (c) −18 J. **6.18** 48 J. **6.20** $-3{,}1 \times 10^3$ J. **6.26** $1{,}57 \times 10^4$ kJ. **6.28** −553,8 kJ/mol. **6.32** 0,237 J/g · °C. **6.34** 3,31 kJ. **6.36** 98,6 g. **6.38** 22,39°C. **6.46** $O_2$. **6.48** (a) $\Delta H^\circ_f[Br_2(l)] = 0$; $\Delta H^\circ_f[Br_2(g)] > 0$. (b) $\Delta H^\circ_f[I_2(s)] = 0$; $\Delta H^\circ_f[I_2(g)] > 0$. **6.50** Medir $\Delta H^\circ$ para a formação de $Ag_2O$ a partir de Ag e de $O_2$, e de $CaCl_2$ a partir de Ca e de $Cl_2$. **6.52** (a) −167,2 kJ/mol. (b) −56,2 kJ/mol. **6.54** (a) −1411 kJ/mol. (b) −1124 kJ/mol. **6.56** 218,2 kJ/mol. **6.58** 71,58 kJ/g. **6.60** $2{,}70 \times 10^2$ kJ. **6.62** −84,6 kJ/mol. **6.64** −847,6 kJ/mol. **6.72** 11 kJ. **6.74** $-2{,}90 \times 10^2$ kJ/mol. **6.76** (a) −336,5 kJ/mol. (b) $NH_3$. **6.78** 26,5 kJ/mol. **6.80** 43,6 kJ. **6.82** 0. **6.84** −350,7 kJ/mol. **6.86** −558,2 kJ/mol. **6.88** 0,492 J/g · °C. **6.90** A primeira reação (exotérmica) pode ser usada para desencadear a segunda reação (endotérmica). **6.92** $1{,}09 \times 10^4$ L. **6.94** 4,10 L. **6.96** 5,60 kJ/mol. **6.98** (a). **6.100** (a) 0. (b) −9,1 J. (c) 2,4 L; −48 J. **6.102** (a) Um congelador mais cheio tem uma massa maior e, portanto, uma capacidade calorífica maior. (b) Tanto o chá como o café possuem uma maior quantidade de água, a qual tem um calor específico mais elevado do que a sopa de frango. **6.104** $1{,}84 \times 10^3$ kJ. **6.106** $3{,}0 \times 10^9$. **6.108** 5,35 kJ/°C. **6.110** $-5{,}2 \times 10^6$ kJ. **6.112** (a) $3{,}4 \times 10^5$ g. (b) $-2{,}0 \times 10^8$ J. **6.114** −86,7 kJ/mol. **6.116** (a) $1{,}4 \times 10^2$ kJ. (b) $3{,}9 \times 10^2$ kJ. **6.118** (a) −65,2 kJ/mol. (b) −9,0 kJ/mol. **6.120** −110,5 kJ/mol. Tanto CO como $CO_2$ se formarão. **6.122** (a) 0,50 J. (b) 32 m/s. (c) 0,12°C. **6.124** −277,0 kJ/mol. **6.126** 104 g. **6.128** 296 kJ. **6.130** $9{,}9 \times 10^8$ J; 304°C. **6.132** (a) $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$. (b) $1{,}51 \times 10^3$ kJ. **6.134** $\Delta U = -5153$ kJ/mol; $\Delta H = -5158$ kJ/mol. **6.136** −564,2 kJ/mol. **6.138** 96,21%. **6.140** (a) CH. (b) 49 kJ/mol. **6.142** (a) Aquecimento da água à temperatura ambiente até atingir o ponto de ebulição. (b) Aquecimento da água no seu ponto de ebulição. (c) Uma reação química que ocorre em um calorímetro de bomba (um sistema isolado) onde não haja troca de calor com a vizinhança. **6.144** −101,3 J. Sim, porque em um processo cíclico a variação de uma função de estado tem de ser nula. **6.146** (a) Exotérmica. (b) Não há uma conclusão clara. É um equilíbrio entre a energia necessária para quebrar a ligação iônica e a energia liberada durante a hidratação. (c) Não há uma conclusão clara. É um equilíbrio entre a energia necessária para quebrar a ligação A—B e a energia liberada quando a ligação A—C é formada. (d) Endotérmica.

## Capítulo 7

**7.8** (a) $6{,}58 \times 10^{14}$/s. (b) $1{,}22 \times 10^8$ nm. **7.10** 2,5 min. **7.12** $4{,}95 \times 10^{14}$/s. **7.16** (a) $4{,}0 \times 10^2$ nm. (b) $5{,}0 \times 10^{-19}$ J. **7.18** $1{,}2 \times 10^2$ nm (UV). **7.20** (a) $3{,}70 \times 10^2$ nm. (b) UV. (c) $5{,}38 \times 10^{-19}$ J. **7.22** $8{,}16 \times 10^{-19}$ J. **7.26** Utilize um prisma. **7.28** Compare o espectro de emissão com os dos elementos conhecidos na Terra. **7.30** $3{,}027 \times 10^{-19}$ J. **7.32** $6{,}17 \times 10^{14}$/s. 486 nm. **7.34** 5. **7.40** $1{,}37 \times 10^{-6}$ nm. **7.42** $1{,}7 \times 10^{-23}$ nm. **7.56** $\ell = 2$: $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. $\ell = 1$: $m_\ell = -1, 0, 1$. $\ell = 0$: $m_\ell = 0$. **7.58** (a) $n = 3$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$. (b) $n = 4$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. (c) $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. Em todos os casos, $m_s = +1/2$ ou $-1/2$. **7.60** Diferem apenas na orientação. **7.62** 6*s*, 6*p*, 6*d*, 6*f*, 6*g* e 6*h*. **7.64** $2n^2$. **7.66** (a) 3. (b) 6. (c) 0. **7.68** Não há blindagem em um átomo H. **7.70** (a) $2s < 2p$. (b) $3p < 3d$. (c) $3s < 4s$. (d) $4d < 5f$. **7.76** Al: $1s^22s^22p^63s^23p^1$. B: $1s^22s^22p^1$. F: $1s^22s^22p^5$. **7.78** B(1), Ne(0), P(3), Sc(1), Mn(5), Se(2), Kr(0), Fe(4), Cd(0), I(1), Pb(2). **7.88** [Kr]$5s^24d^5$. **7.90** Ge: [Ar]$4s^23d^{10}4p^2$. Fe: [Ar]$4s^23d^6$. Zn: [Ar] $4s^23d^{10}$. Ni: [Ar]$4s^23d^8$. W: [Xe]$6s^24f^{14}5d^4$. Tl: [Xe]$6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$. **7.92** $S^+$. **7.94** $6{,}68 \times 10^{16}$ fótons. **7.96** (a) Incorreto. (b) Correto. (c) Incorreto. **7.98** (a) 4*e*: Um *e* em um orbital 2*s* e um *e* em cada orbital 2*p*. (b) 6*e*: 2*e* em um orbital 4*p*, em um 4*d*, e em um 4*f*. (c) 10*e*: 2*e* em cada um dos cinco orbitais 3*d*. (d) 1*e*: Um *e* em um orbital 2*s*. (e) 2*e*: 2*e* em um orbital 4*f*. **7.100** Propriedades ondulatórias. **7.102** (a) $1{,}05 \times 10^{-25}$ nm. (b) 8,86 nm. **7.104** (a) $n = 2$. Os valores possíveis de $\ell$ são inteiros entre 0 e $(n - 1)$. (b) Os valores de $\ell$ possíveis são 0, 1, 2 ou 3. Os valores de $m_\ell$ possíveis são inteiros entre $-\ell$ e $+\ell$. **7.106** (a) $1{,}20 \times 10^{18}$ fótons. (b) $3{,}76 \times 10^8$ W. **7.108** 419 nm. Sim. **7.110** Ne. **7.112** $He^+$: 164 nm, 121 nm, 109 nm, 103 nm (todos na região UV). H: 657 nm, 487 nm, 434 nm, 411 nm (todos na região visível). **7.114** $1{,}2 \times 10^2$ fótons. **7.116** $2{,}5 \times 10^{17}$ fótons. **7.118** A luz amarela gerará mais elétrons; a luz azul gerará elétrons com maior energia cinética. **7.120** (a) He. (b) N. (c) Na. (d) As. (e) Cl. Consulte as configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos elementos na Tabela 7.3. **7.122** Poderiam ter descoberto as propriedades ondulatórias dos elétrons. **7.124** $7{,}39 \times 10^{-2}$ nm. **7.126** (a) Falso. (b) Falso. (c) Verdadeiro. (d) Falso. (e) Verdadeiro. **7.128** $2{,}0 \times 10^{-5}$ m/s. **7.130** (a) e (f) violam o princípio de exclusão de Pauli; (b), (d), e (e) violam a regra de Hund. **7.132** $2{,}8 \times 10^6$ K. **7.134** $2{,}76 \times 10^{-11}$ m. **7.136** 17,4 pm. **7.138** 0,929 pm; $3{,}23 \times 10^{20}$/s. **7.140** $n_i = 5$ a $n_f = 3$. **7.142** (a) B: 4 $\longrightarrow$ 2; C: 5 $\longrightarrow$ 2. (b) A:

41,1 nm; B: 30,4 nm. (c) $2{,}18 \times 10^{-18}$ J. (d) Para valores elevados de $n$, os níveis de energia estão muito próximos, formando um *continuum* de linhas. **7.144** $n = 1$: $1{,}96 \times 10^{-17}$ J; $n = 5$: $7{,}85 \times 10^{-19}$ J. 10,6 nm. **7.146** $9{,}5 \times 10^3$ m/s. **7.148** $3{,}87 \times 10^5$ m/s. **7.150** Fotossíntese e visão. **7.152** 1,06 nm.

## Capítulo 8

**8.20** (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (b)Representativo (c) Paramagnético. **8.22** (a) e (d); (b) e (e); (c) e (f). **8.24** (a) Grupo 1. (b) Grupo 15. (c) Grupo 18. (d) Grupo 10. **8.26** Fe. **8.28** (a) [Ne]. (b) [Ne]. (c) [Ar]. (d) [Ar]. (e) [Ar]. (f) [Ar]$3d^6$. (g) [Ar]$3d^9$. (h) [Ar]$3d^{10}$. **8.30** (a) $Cr^{3+}$. (b) $Sc^{3+}$. (c) $Rh^{3+}$. (d) $Ir^{3+}$. **8.32** $Be^{2+}$ e He; $F^-$ e $N^{3-}$; $Fe^{2+}$ e $Co^{3+}$; $S^{2-}$ e Ar. **8.38** Na > Mg> Al> P > Cl. **8.40** F. **8.42** A carga nuclear efetiva que os elétrons mais externos sentem aumenta ao longo do período. **8.44** $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-} < N^{3-}$. **8.46** $Te^{2-}$. **8.48** $H^-$ é maior. **8.52** K < Ca < P < F < Ne. **8.54** O único elétron $3p$ no Al está bem protegido pelos elétrons $1s$, $2s$ e $3s$. **8.56** $1s^2 2s^2 2p^6$: 2080 kJ/mol. **8.58** $8{,}40 \times 10^6$ kJ/mol. **8.62** Maior: Cl; menor: He. **8.64** A configuração $ns^1$ permite que eles aceitem outro elétron. **8.68** Fr deve ser o mais reativo em relação à água e ao oxigênio, formando FrOH e $Fr_2O$, $Fr_2O_2$ e $FrO_2$. **8.70** Os elementos do Grupo 11 têm energias de ionização mais elevadas devido à blindagem incompleta dos elétrons interiores $d$. **8.72** (a) $Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$. (b) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$. (c) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$. **8.74** BaO. **8.76** (a) Bromo. (b) Nitrogênio. (c) Rubídio. (d) Magnésio. **8.78** $P^{3-}$, $S^{2-}$, $Cl^-$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Sc^{3+}$, $Ti^{4+}$, $V^{5+}$, $Cr^{6+}$, $Mn^{7+}$. **8.80** M é K; X é Br. **8.82** N e $O^+$; Ne e $N^{3-}$; Ar e $S^{2-}$; Zn e $As^{3+}$; $Cs^+$ e Xe. **8.84** (a) e (d). **8.86** Gás verde-amarelado: $F_2$; gás amarelo: $Cl_2$; líquido vermelho: $Br_2$; sólido escuro: $I_2$. **8.88** (a) $\Delta H = 1532$ kJ/mol. (b) $\Delta H = 12405$ kJ/mol. **8.90** Flúor. **8.92** $H^-$. **8.94** $Li_2O$ (básico); BeO (anfótero); $B_2O_3$ (ácido); $CO_2$ (ácido); $N_2O_5$ (ácido). **8.96** Forma íons $H^+$ e íons $H^-$; $H^+$ é apenas um próton. **8.98** 0,65. **8.100** 79,9%. **8.102** 418 kJ/mol. Use o comprimento de onda máximo. **8.104** $7{,}28 \times 10^3$ kJ/mol. **8.106** X: Sn ou Pb; Y: P; Z: metal alcalino. **8.108** 495,9 kJ/mol. **8.110** 343 nm (UV). **8.112** 604,3 kJ/mol. **8.114** $K_2TiO_4$. **8.116** $2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \longrightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2$. **8.118** $N_2O$ (+1), NO (+2), $N_2O_3$ (+3), $NO_2$ e $N_2O_4$ (+4), $N_2O_5$ (+5). **8.120** Quanto maior for a carga nuclear efetiva, mais fortemente ligados estão os elétrons. O raio atômico será pequeno e a energia de ionização será grande. **8.122** p.f.: 6,3°C; p.e.: 74,9°C. **8.124** Um metal alcalino-terroso. **8.126** (a) Descobriu-se que a Tabela Periódica era baseada no número atômico e não na massa atômica. (b) Ar: 39,95 u; K: 39,10 u. **8.128** Z = 119; [Rn]$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^1$. **8.130** Grupo 13. **8.132** (a) $SiH_4$, $GeH_4$, $SnH_4$, $PbH_4$. (b) RbH mais iônico. (c) $Ra + 2H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$. (d) Be. **8.134** $Mg^{2+}$ é o cátion menor e tem a maior densidade de carga e está mais próximo do íon negativo. $Ba^{2+}$ é justamente o oposto. Assim, $Mg^{2+}$ liga-se mais fortemente e $Ba^{2+}$ menos fortemente. **8.136** Ver o Capítulo. **8.138** Carbono (diamante). **8.140** 419 nm. **8.142** A primeira energia de ionização de He é menor do que o dobro da ionização de H porque o raio de He é maior do que o de H e a blindagem no He faz com que $Z_{ef}$ seja menor do que 2. No $He^+$ não há blindagem e a maior atração nuclear faz a segunda ionização de He ser superior ao dobro da energia de ionização de H. **8.144** $Z_{ef}$: Li (1,26); Na (1,84); K (2,26). $Z_{ef}/n$: Li (0,630); Na (0,613); K (0,565). $Z_{ef}$ aumenta à medida que $n$ aumenta. Assim, $Z_{ef}/n$ permanece razoavelmente constante. **8.146** Visite o *site* recommendado. Clique na aba "Biology" que está acima da Tabela Periódica e depois clique sobre cada um dos elementos listados. Surge um pequeno resumo do papel biológico de cada um dos elementos.

## Capítulo 9

**9.16** (a) RbI, iodeto de rubídio. (b) $Cs_2SO_4$, sulfato de césio. (c) $Sr_3N_2$, nitreto de estrôncio. (d) $Al_2S_3$, sulfeto de alumínio.

**9.18** (a) $\cdot Sr \cdot + \cdot \ddot{Se} \cdot \longrightarrow Sr^{2+} :\ddot{Se}:^{2-}$

(b) $\cdot Ca \cdot + 2H\cdot \longrightarrow Ca^{2+}\ 2H:^-$

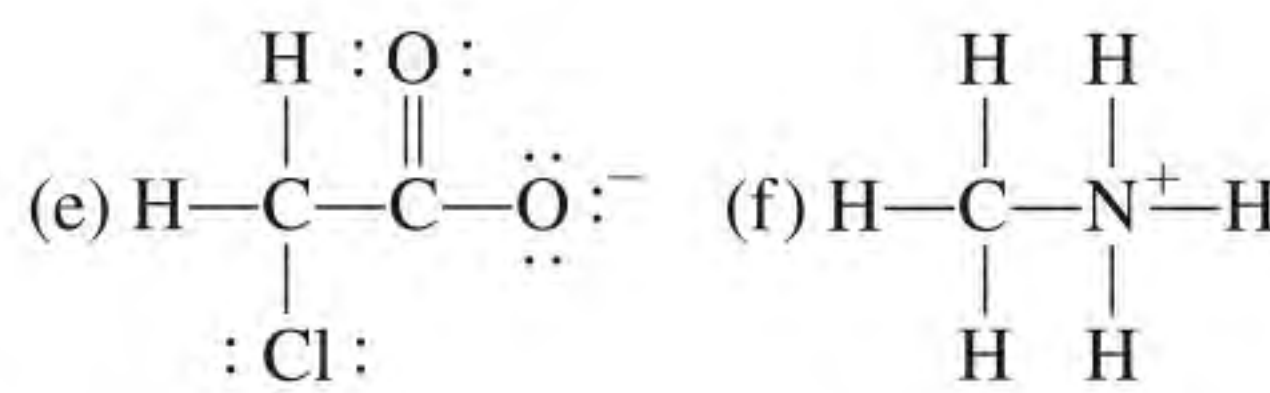
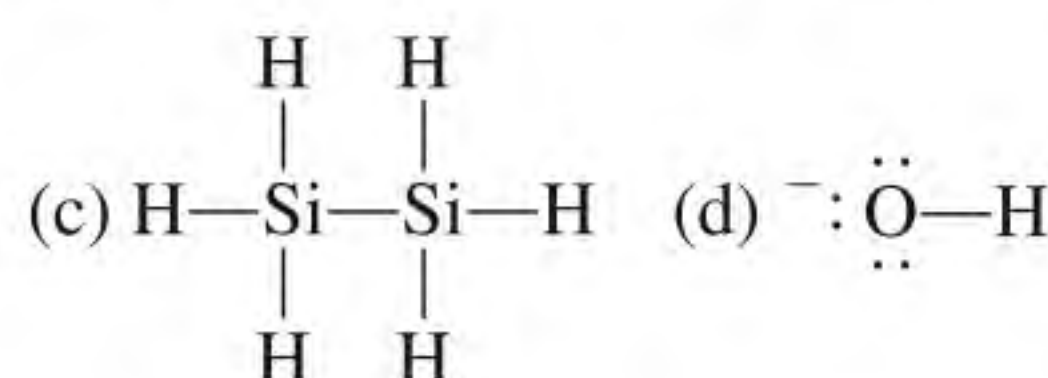
(c) $3Li\cdot + \cdot\dot{N}\cdot \longrightarrow 3Li^+ :\ddot{N}:^{3-}$

(d) $2\cdot\dot{Al}\cdot + 3\cdot\ddot{S}\cdot \longrightarrow 2Al^{3+}\ 3:\ddot{S}:^{2-}$

**9.20** (a) $BF_3$, covalente. Trifluoreto de boro. (b) KBr, iônico. Brometo de potássio. **9.26** 2195 kJ/mol. **9.36** C—H < Br—H < F—H < Li—Cl < Na—Cl < K—F. **9.38** Cl—Cl < Br—Cl < Si—C < Cs—F. **9.40** (a) Covalente. (b) Covalente polar. (c) Iônico. (d) Covalente polar.

**9.44** (a) $:\ddot{F}—\ddot{O}—\ddot{F}:$ (b) $:\ddot{F}—\ddot{N}=\ddot{N}—\ddot{F}:$

(c) $H_3Si—SiH_3$ (H—Si—Si—H, com dois H em cada Si) (d) $^-:\ddot{O}—H$

(e) H—C(H)(:Cl:)—C(=O:)—$\ddot{O}:^-$ (f) H—C(H)(H)—$N^+$(H)(H)—H

**9.46** (a) $^-:\ddot{O}—\ddot{O}:^-$ (b) $^-:C\equiv C:^-$ (c) $:N\equiv O:^+$

**9.48** (a) A ligação dupla entre C e H; a ligação simples entre C e o O final; o par isolado no átomo C.

(b) H—C(H)(H)—C(=O:)—$\ddot{O}$—H

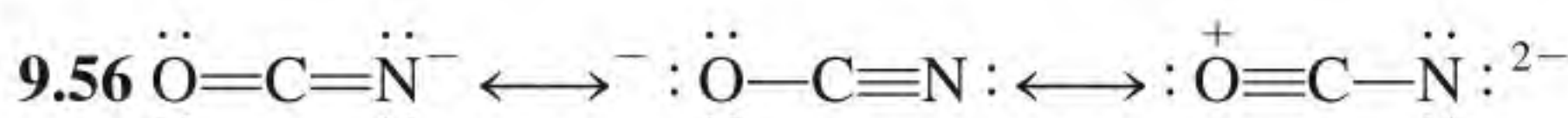
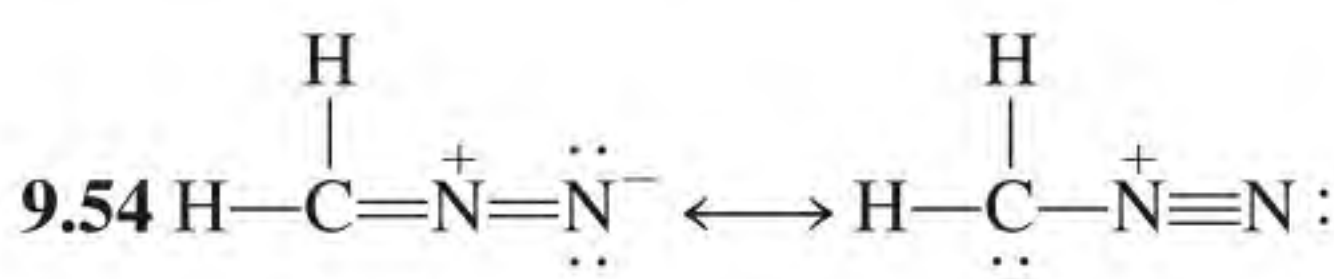
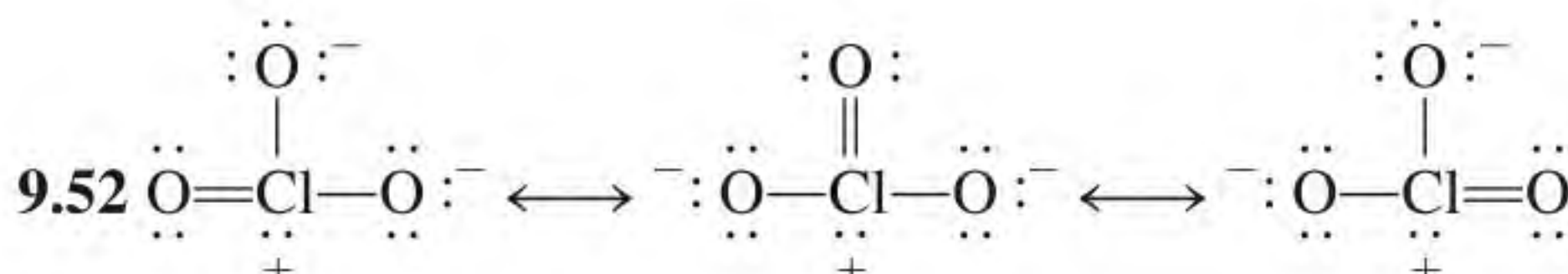
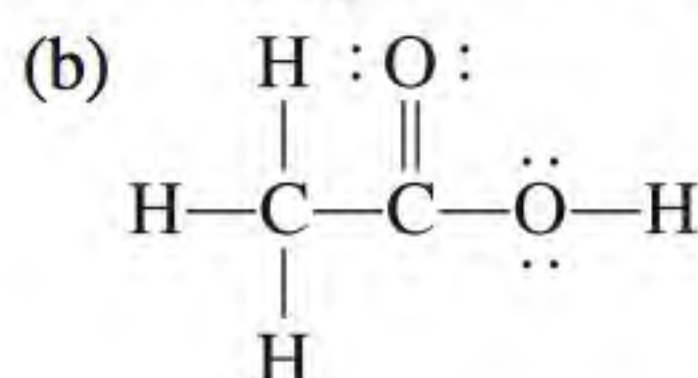
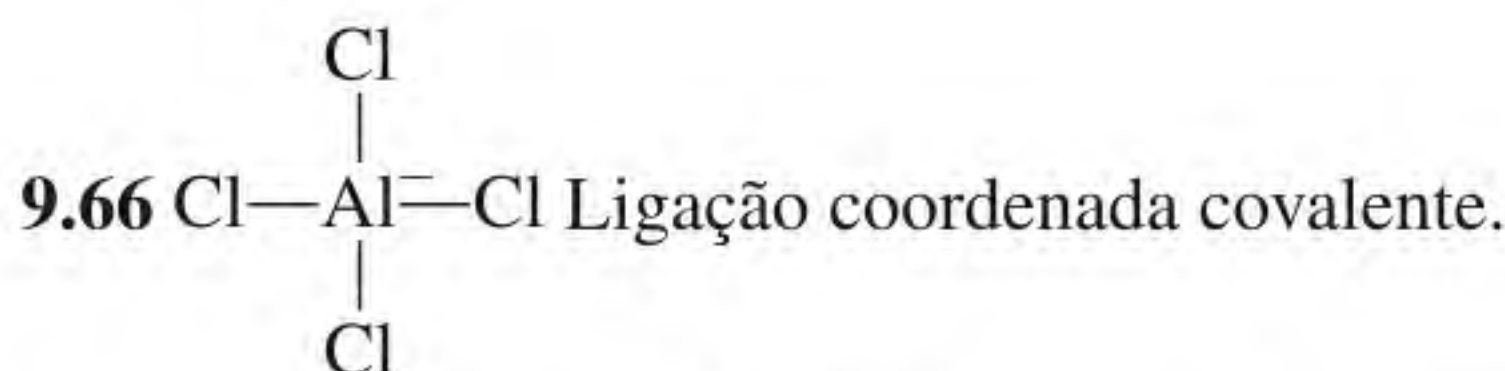
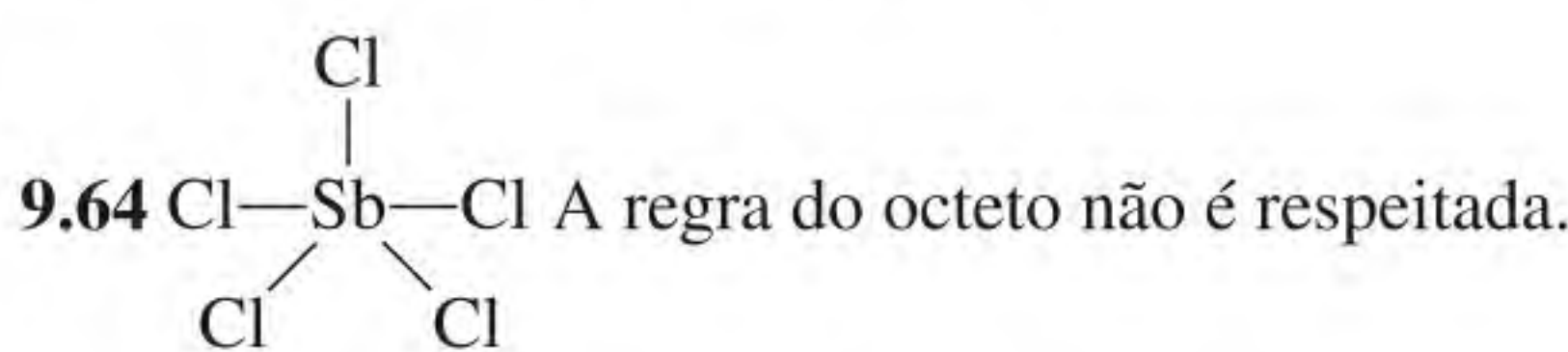
**9.52** $\ddot{O}=\ddot{Cl}^{+}(:\ddot{O}:^-)—\ddot{O}:^- \longleftrightarrow\ ^-:\ddot{O}—\ddot{Cl}^{+}(=\ddot{O})—\ddot{O}:^- \longleftrightarrow\ ^-:\ddot{O}—\ddot{Cl}^{+}(:\ddot{O}:^-)=\ddot{O}$

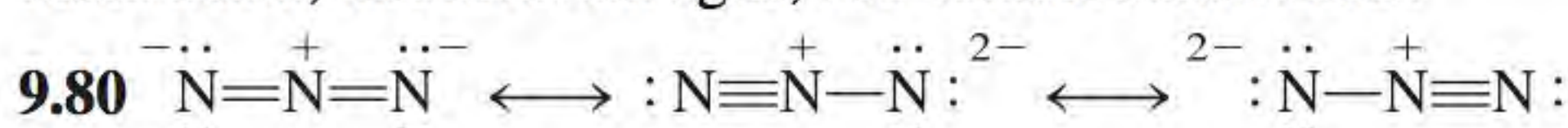
**9.54** H—C(H)=$\overset{+}{N}$=$\ddot{N}^-$ $\longleftrightarrow$ H—$\overset{-}{\ddot{C}}$(H)—$\overset{+}{N}\equiv N:$

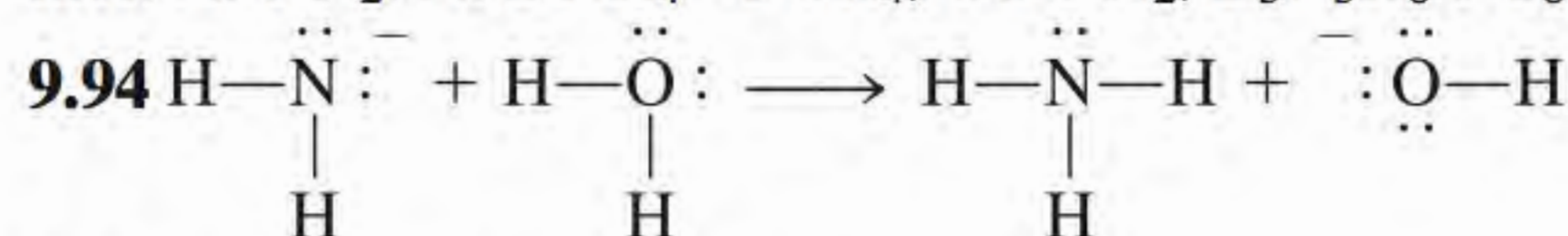
**9.56** $\ddot{O}=C=\ddot{N}^- \longleftrightarrow\ ^-:\ddot{O}—C\equiv N: \longleftrightarrow\ :\overset{+}{O}\equiv C—\ddot{N}:^{2-}$

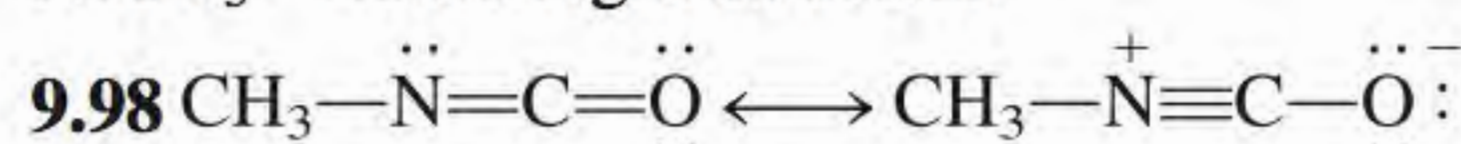
**9.62** $^+\ddot{Cl}=\overset{2-}{Be}=\ddot{Cl}^+$ Não é plausível.

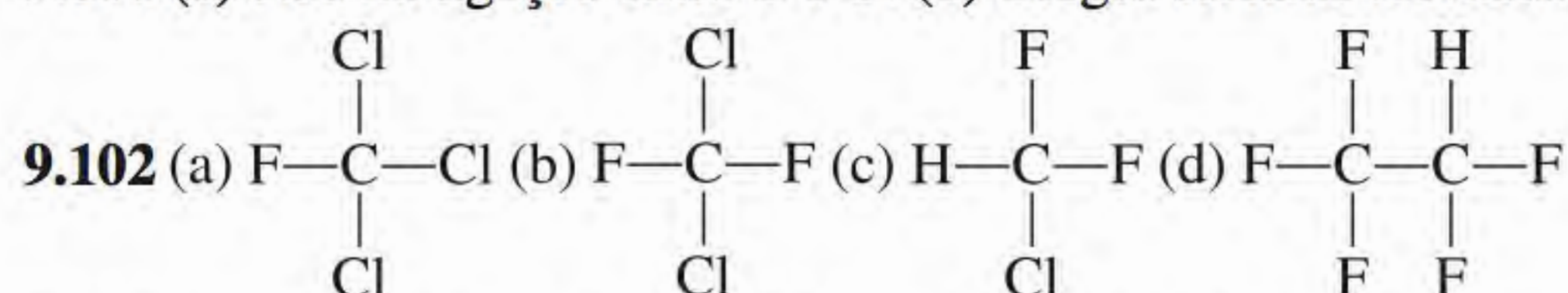
**9.64** $SbCl_5$ (Cl—Sb—Cl, com Cl acima e dois Cl abaixo) A regra do octeto não é respeitada.

**9.66** Cl—$\overset{-}{Al}$—Cl (com Cl acima e abaixo) Ligação coordenada covalente.

**9.70** 303,0 kJ/mol. **9.72** (a) −2759 kJ/mol. (b) −2855 kJ/mol. **9.74** Iônico: RbCl, $KO_2$; covalente: $PF_5$, $BrF_3$, $CI_4$. **9.76** Iônico: NaF, $MgF_2$, $AlF_3$; covalente: $SiF_4$, $PF_5$, $SF_6$, $ClF_3$. **9.78** KF: iônico, ponto de fusão elevado, solúvel em água, funde-se e a solução conduz eletricidade. $C_6H_6$: molécula covalente e discreta, ponto de fusão baixo, insolúvel em água, não conduz eletricidade.

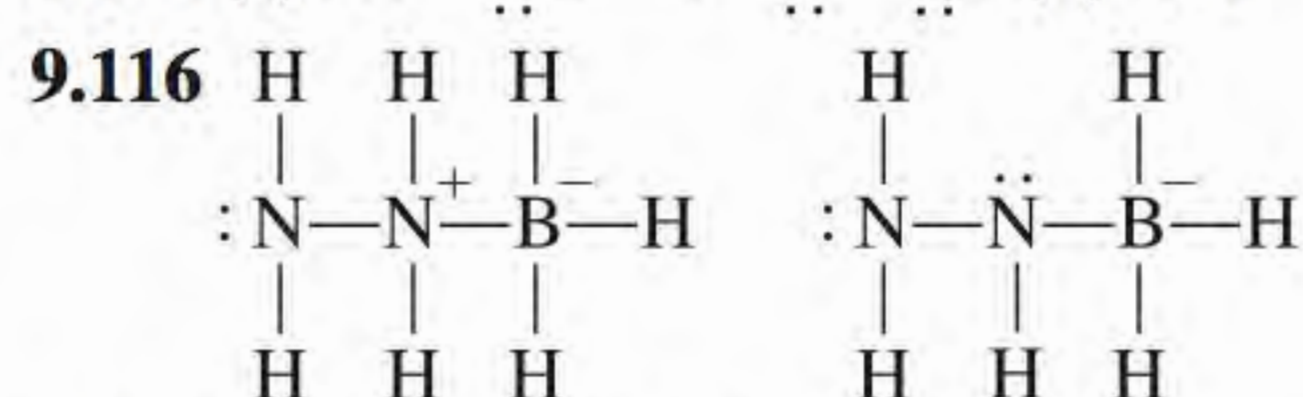
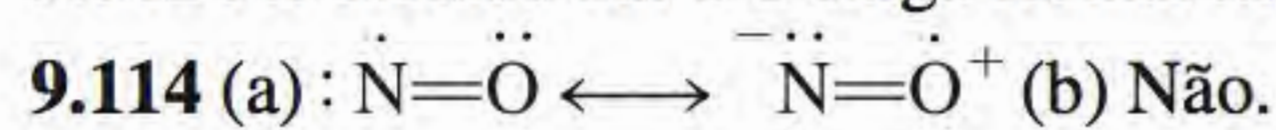
**9.80** $\overset{-}{\ddot{N}}=\overset{+}{N}=\overset{-}{\ddot{N}} \longleftrightarrow :N\equiv\overset{+}{N}—\ddot{N}:^{2-} \longleftrightarrow\ ^{2-}:\ddot{N}—\overset{+}{N}\equiv N:$

**9.82** (a) $AlCl_4^-$. (b) $AlF_6^{3-}$. (c) $AlCl_3$. **9.84** $CF_2$: viola a regra do octeto; $LiO_2$: energia reticular demasiado baixa; $CsCl_2$: segunda energia de ionização demasiado elevada para produzir $Cs^{2+}$; $PI_5$: átomo de I demasiado volumoso para se acomodar em torno de P. **9.86** (a) Falso. (b) Verdadeiro. (c) Falso. (d) Falso. **9.88** −67 kJ/mol. **9.90** $N_2$. **9.92** $NH_4^+$ e $CH_4$; CO e $N_2$; $B_3N_3H_6$ e $C_6H_6$.

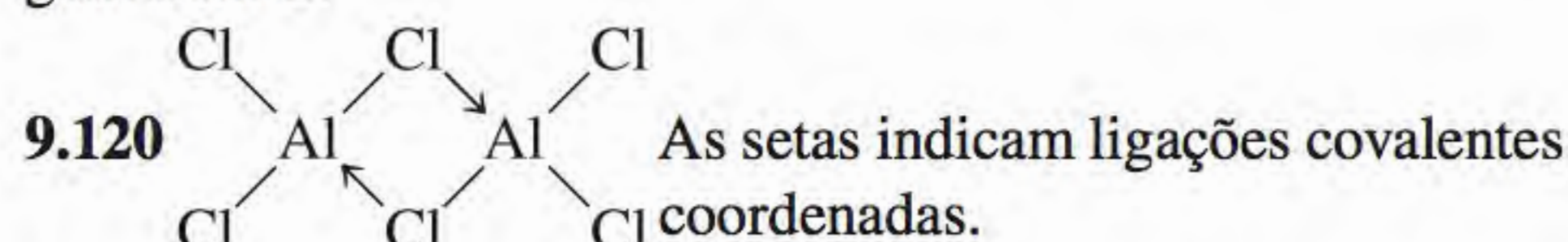
**9.94** $H{-}\ddot{N}H{:}^- + H{-}\ddot{O}H{:} \longrightarrow H{-}N(H){-}H + {}^-{:}\ddot{O}{-}H$

**9.96** $F_3^-$ viola a regra do octeto.

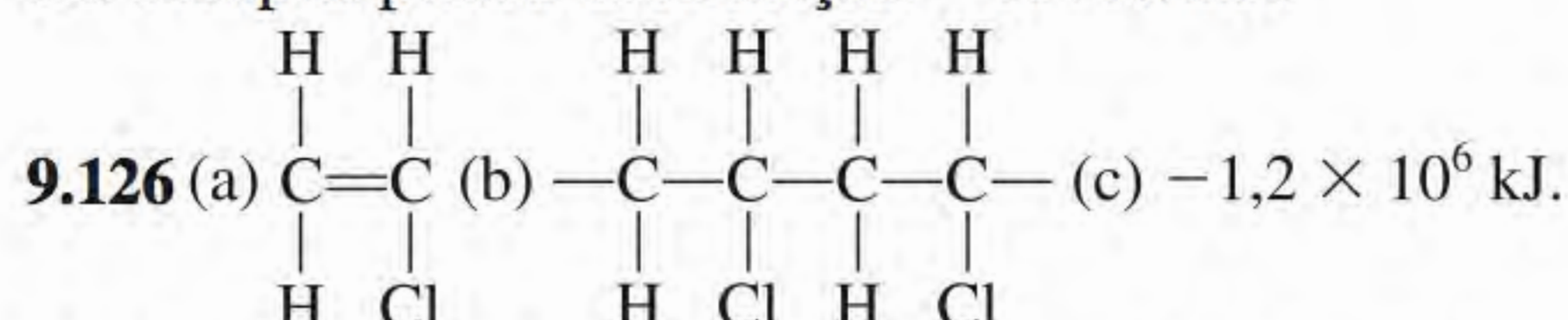
**9.98** $CH_3{-}\ddot{N}{=}C{=}\ddot{O} \longleftrightarrow CH_3{-}\overset{+}{N}{\equiv}C{-}\ddot{O}{:}^-$

**9.100** (c) Não há ligação entre C e O. (d) Cargas formais elevadas.

**9.102** (a) $F{-}C(Cl)_2{-}Cl$ (b) $F{-}C(Cl)_2{-}F$ (c) $H{-}C(F)(Cl){-}F$ (d) $F{-}C(F)_2{-}C(H)(F){-}F$

**9.104** (a) −9,2 kJ/mol. (b) −9,2 kJ/mol. **9.106** (a) $^-{:}C{\equiv}O{:}^+$ (b) $:N{\equiv}O:^+$ (c) $^-{:}C{\equiv}N:$ (d) $:N{\equiv}N:$ **9.108** Verdadeiro. **9.110** (a) 114 kJ/mol. (b) O elétron extra aumenta a repulsão entre os átomos F. **9.112** Par isolado em C e carga formal negativa em C.

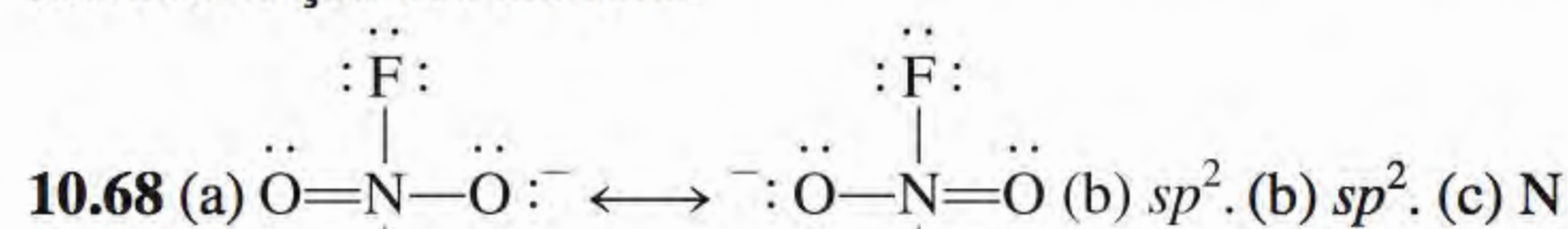
**9.114** (a) $:\dot{N}{=}\ddot{O} \longleftrightarrow {}^-\ddot{N}{=}\ddot{O}^+$ (b) Não.

**9.116** $H_2N{-}\overset{+}{N}H_2{-}\overset{-}{B}H_3$ e $H_2N{-}\ddot{N}H{-}\overset{-}{B}H_3$

**9.118** A estrutura de OCOO deixa um par isolado e uma carga negativa em C.

**9.120** $Cl_2Al(\mu\text{-}Cl)_2AlCl_2$ As setas indicam ligações covalentes coordenadas.

**9.122** 347 kJ/mol. **9.124** Das entalpias de ligação: −140 kJ/mol; das entalpias padrão de formação: −184 kJ/mol.

**9.126** (a) $HClC{=}CH_2$ ($C(H)(H){=}C(H)(Cl)$) (b) $-C(H)(H){-}C(H)(Cl){-}C(H)(H){-}C(H)(Cl)-$ (c) $-1{,}2 \times 10^6$ kJ.

**9.128** O: 3,16; F: 4,37; Cl: 3,48. **9.130** (1) O MgO sólido contendo íons $Mg^+$ e $O^-$ seria paramagnético. (2) A energia reticular seria semelhante à de NaCl (demasiado baixa). **9.132** 71,5 nm. **9.134** −629 kJ/mol. **9.136** 268 nm. **9.138** (a) Das entalpias de ligação: −1937 kJ/mol; das entalpias padrão de formação: −1413,9 kJ/mol. (b) 162 L. (c) 11,0 atm. **9.140** A repulsão entre os pares isolados em átomos adjacentes enfraquece a ligação. Há dois pares isolados em cada átomo de O em $H_2O_2$. A repulsão é a mais elevada; tem a menor entalpia de ligação (cerca de 142 kJ/mol). Há um par isolado em cada átomo de N em $N_2H_4$; tem entalpia de ligação intermediária (cerca de 193 kJ/mol). Não há pares isolados nos átomos de C em $C_2H_6$; tem a entalpia de ligação mais elevada (cerca de 347 kJ/mol). **9.142** 244 kJ/mol.

## Capítulo 10

**10.8** (a) Trigonal plana. (b) Linear. (c) Tetraédrica. **10.10** (a) Tetraédrica. (b) Em forma de T. (c) Angular. (d) Trigonal plana. (e) Tetraédrica. **10.12** (a) Tetraédrica. (b) Angular. (c) Trigonal plana. (d) Linear. (e) Quadrangular plana. (f) Tetraédrica. (g) Bipiramidal trigonal. (h) Piramidal trigonal. (i) Tetraédrica. **10.14** $SiCl_4$, $CI_4$, $CdCl_4^{2-}$. **10.20** A eletronegatividade diminui de F para I. **10.22** Maior. **10.24** (b) = (d) < (c) < (a). **10.32** $sp^3$ para ambos. **10.34** B: $sp^2$ para $sp^3$; N: permanece $sp^3$. **10.36** Da esquerda para a direita. (a) $sp^3$. (b) $sp^3$, $sp^2$, $sp^2$. (c) $sp^3$, $sp$, $sp$, $sp^3$. (d) $sp^3$, $sp^2$. (e) $sp^3$, $sp^2$. **10.38** $sp$. **10.40** $sp^3d$. **10.42** 9 ligações pi e 9 ligações sigma. **10.44** $IF_4^-$. **10.50** Os spins eletrônicos devem estar emparelhados em $H_2$. **10.52** $Li_2^- = Li_2^+ < Li_2$. **10.54** $B_2^+$. **10.56** A TOM prevê que $O_2$ seja paramagnético. **10.58** $O_2^{2-} < O_2^-$, $O_2 < O_2^+$. **10.60** $B_2$ contém uma ligação pi; $C_2$ contém 2 ligações pi. **10.62** (1) Os átomos estão separados. Não há interação. (2) Os orbitais 2*p* começam a se sobrepor. As forças atrativas começam a operar. (3) O sistema está no seu estado mais estável. A energia potencial chega ao mínimo. (4) Quando a distância diminui mais, as repulsões núcleo-núcleo e elétron-elétron aumentam. (5) Continuando a diminuir a distância, aumenta a instabilidade da molécula $F_2$. **10.66** O círculo mostra deslocalização dos elétrons.

**10.68** (a) $\ddot{O}{=}\overset{+}{N}(F){-}\ddot{O}{:}^- \longleftrightarrow {}^-{:}\ddot{O}{-}\overset{+}{N}(F){=}\ddot{O}$ (b) $sp^2$. (b) $sp^2$. (c) N forma ligações sigma com átomos de F e de O. Há um orbital molecular pi deslocalizado sobre os átomos N e O. **10.70** $sp^2$. **10.72** Linear. Medição do momento de dipolo. **10.74** O grande tamanho de Si resulta em pouca sobreposição lateral dos orbitais *p* para formar ligações pi. **10.76** (a) $C_8H_{10}N_4O_2$. (b) Os átomos C do anel e os de O são $sp^2$. O átomo C no grupo $CH_3$ é $sp^3$. O N da ligação dupla é $sp^2$; o N da ligação simples é $sp^3$. (c) A geometria em torno de átomos C e N que são $sp^2$ é trigonal plana. A geometria em torno de átomos C e N que são $sp^3$ é tetraédrica. **10.78** $XeF_3^+$: em forma de T; $XeF_5^+$: piramidal quadrangular; $SbF_6^-$: octaédrica. **10.80** (a) 180°. (b) 120°. (c) 109,5°. (d) Cerca de 109,5°. (e) 180°. (f) Cerca de 120°. (g) Cerca de 109,5°. (h) 109,5°. **10.82** $sp^3d$. **10.84** $ICl_2^-$ e $CdBr_2$. **10.86** (a) $sp^2$. (b) Molécula da direita. **10.88** A ligação pi no *cis*-dicloroetileno impede a rotação. **10.90** $O_3$, CO, $CO_2$, $NO_2$, $N_2O$, $CH_4$, $CFCl_3$. **10.92** C: os átomos de C com todas as ligações simples são $sp^3$, os átomos de C com uma ligação dupla são $sp^2$; N: os átomos de N com todas as ligações simples são $sp^3$, os átomos de N com uma ligação dupla são $sp^2$, o átomo de N que forma duas ligações duplas é *sp*. **10.94** Si tem orbitais 3*d* e por isso pode-se adicionar água a Si (expansão da camada de valência). **10.96** C: $sp^2$; N: o átomo de N que forma uma ligação dupla é $sp^2$, os outros são $sp^3$. **10.98** (a) Use um forno convencional. (b) Não. As moléculas polares absorveriam as micro-ondas. (c) As moléculas de água absorvem parte das micro-ondas. **10.100** (a) e (b) são polares. **10.102** O pequeno tamanho de F origina uma ligação mais curta e maior repulsão entre os pares não ligantes. **10.104** 43,6%. **10.106** Segunda e terceira vibrações. CO, $NO_2$, $N_2O$. **10.108** (a) As duas rotações de 90º quebram e refazem a ligação pi e convertem o *cis*-dicloroetileno em *trans*-dicloroetileno. (b) A ligação pi é mais fraca devido à menor extensão da sobreposição lateral dos orbitais. (c) 444 nm. **10.110** (a) $H_2$. O elétron é removido do orbital molecular ligante mais estável. (b) $N_2$. O mesmo que em (a). (c) O. O orbital atômico em O é mais estável do que o orbital molecular antiligante em $O_2$. (d) O orbital atômico em F é mais estável do que o orbital molecular antiligante em $F_2$. **10.112** (a) $[Ne_2](\sigma_{3s})^2(\sigma^\star_{3s})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_z})^2(\sigma_{3p_x})^2$. (b) 3. (c) Diamagnética. **10.114** Para que todos os elétrons estejam emparelhados em $O_2$ (ver Quadro 10.5), é necessária energia para virar o spin de um dos elétrons nos orbitais moleculares antiligantes. De acordo com a regra de Hund, este arranjo é menos estável. **10.116** $ClF_3$: em forma de T; $sp^3d$. $AsF_5$: bipiramidal trigonal; $sp^3d$; $ClF_2^+$: angular; $sp^3$; $AsF_6^-$: octaédrica; $sp^3d^2$. **10.118** (a) Planar e apolar. (b) 20 ligações sigma e 6 ligações pi. **10.120** (a) A carga formal negativa é colocada no carbono menos eletronegativo e, por isso, há menor separação de carga e um momento de dipolo menor. (b) A estrutura

de Lewis bem como a teoria dos orbitais moleculares preveem uma ligação tripla. (c) C. **10.122** O=C=C=C=O. A molécula é linear e apolar. **10.124** $NO^{2-} < NO^{-} < NO = NO^{2+} < NO^{+}$.

## Capítulo 11

**11.8** Metano. **11.10** (a) Forças de dispersão. (b) Forças de dispersão e dipolo-dipolo. (c) O mesmo que em (b). (d) Forças de dispersão e forças íon-íon. (e) O mesmo que em (a). **11.12** (e). **11.14** Apenas o 1-butanol pode formar ligações de hidrogênio. **11.16** (a) Xe. (b) $CS_2$. (c) $Cl_2$. (d) LiF. (e) $NH_3$. **11.18** (a) Ligações de hidrogênio e forças de dispersão. (b) Forças de dispersão. (c) Forças de dispersão. (d) Ligação covalente. **11.20** O composto da esquerda pode formar ligações de hidrogênio intramoleculares. **11.32** Entre o etanol e o glicerol. **11.38** scc: 1; bcc: 2; fcc: 4. **11.40** $6{,}20 \times 10^{23}$ átomos de Ba/mol. **11.42** 458 pm. **11.44** $XY_3$. **11.48** 0,220 nm. **11.52** Sólido molecular. **11.54** Sólidos moleculares: $Se_8$, HBr, $CO_2$, $P_4O_6$, $SiH_4$. Sólidos covalentes: Si, C. **11.56** No diamante, cada átomo de C está ligado a outros quatro átomos de carbono por ligações covalentes. A grafite possui elétrons deslocalizados em duas dimensões. **11.76** $2{,}67 \times 10^3$ kJ. **11.78** 47,03 kJ/mol. **11.80** Solidificação e sublimação. **11.82** Quando o vapor condensa a 100°C, libera calor igual ao calor de vaporização. **11.84** 331 mmHg. **11.86** A pequena quantidade de nitrogênio líquido evaporará rapidamente, extraindo pouco calor da pele. A água fervente liberará muito mais calor para a pele à medida que vai esfriando. A água tem um elevado calor específico. **11.90** Inicialmente o gelo funde devido ao aumento da pressão. À medida que o arame penetra no gelo, a água acima dele volta a congelar. Deste modo, o arame atravessa bloco de gelo sem cortá-lo ao meio. **11.92** (a) O gelo funde. (b) O vapor de água condensa-se em gelo. (c) A água ferve. **11.94** (d). **11.96** Cristal covalente. **11.98** Ortorrômbico. **11.100** 760 mmHg. **11.102** É o ponto crítico. **11.104** $SiO_2$ cristalino.**11.106** (c) e (d). **11.108** (a), (b), (d). **11.110** $8{,}3 \times 10^{-3}$ atm. **11.112** (a) $K_2S$. Iônico. (b) $Br_2$. Dispersão. **11.114** $SO_2$. É uma molécula polar. **11.116** 62,4 kJ/mol. **11.118** 304°C. **11.120** Íons pequenos possuem maiores densidades de carga e são mais eficazes na interação íon-dipolo, resultando em maiores extensões de hidratação. A distância da separação entre cátion e ânion também é mais curta. **11.122** (a) 30,7 kJ/mol. (b) 192,5 kJ/mol. **11.124** (a) Diminui. (b) Não varia. (c) Não varia. **11.126** (a) 1 íon $Cs^+$ e 1 íon $Cl^-$. (b) 4 íons $Zn^{2+}$ e 4 íons $S^{2-}$. (c) 4 íons $Ca^{2+}$ e 8 íons $F^-$. **11.128** $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$. Três fases. **11.130** $SiO_2$ é um cristal covalente. $CO_2$ existe como moléculas separadas. **11.132** 66,8%. **11.134** scc: 52,4%; bcc: 68,0%; fcc: 74,0%. **11.136** 1,69 g/cm$^3$. **11.138** (a) Dois (diamante/grafite/líquido e grafite/líquido/vapor). (b) Diamante. (c) Aplicando altas pressões a altas temperaturas. **11.140** As moléculas na bengala são atraídas por forças intermoleculares. **11.142** Quando o filamento de tungstênio é aquecido a uma alta temperatura (cerca de 3000°C), sublima e condensa nas paredes internas. O gás inerte Ar pressurizado retarda a sublimação. **11.144** Quando o metano entra em combustão com o ar, forma-se dióxido de carbono e vapor de água. Este condensa-se no exterior do copo frio. **11.146** $6{,}019 \times 10^{23}$ átomos/mol Fe. **11.148** Na (186 pm e 0,965 g/cm$^3$). **11.150** (d). **11.152** 0,833 g/L. Ligação de hidrogênio na fase gasosa.

## Capítulo 12

**12.10** O ciclo-hexano não pode formar ligações de hidrogênio. **12.12** Quanto mais longa é a cadeia, menos polar é a molécula. **12.16** (a) 25,9 g. (b) $1{,}72 \times 10^3$ g. **12.18** (a) 2,68 *m*. (b) 7,82 *m*. **12.20** 0,010 *m*. **12.22** $5{,}0 \times 10^2$ *m*; 18,3 *M*. **12.24** (a) 2,41 *m*. (b) 2,13 *M*. (c) 0,0587 L. **12.28** 45,9 g. **12.36** A pressão de $CO_2$ é maior no fundo da mina. **12.38** 0,28 L. **12.50** $1{,}3 \times 10^3$ g. **12.52** Etanol: 30,0 mmHg; 1-propanol: 26,3 mmHg. **12.54** 128 g. **12.56** 0,59 *m*. **12.58** 120 g/mol. $C_4H_8O_4$. **12.60** −8,6°C. **12.62** $4{,}3 \times 10^2$ g/mol. $C_{24}H_{20}P_4$. **12.64** $1{,}75 \times 10^4$ g/mol. **12.66** 343 g/mol. **12.70** Ponto de ebulição, pressão de vapor, pressão osmótica. **12.72** 0,50 *m* em glicose $>$ 0,50 *m* em ácido acético $>$ 0,50 *m* em HCl. **12.74** 0,9420 *m*. **12.76** 7,6 atm. **12.78** 1,6 atm. **12.82** (c). **12.84** 3,5 atm. **12.86** (a) 104 mmHg. (b) 116 mmHg. **12.88** $2{,}95 \times 10^3$ g/mol. **12.90** 12,5 g. **12.92** Não. **12.94** Não. $AlCl_3$ dissocia-se em íons $Al^{3+}$ e 3 íons $Cl^-$. **12.96** $O_2$: $4{,}7 \times 10^{-6}$; $N_2$: $9{,}7 \times 10^{-6}$. A fração molar de $O_2$ relativamente à fração molar de $N_2$ é maior na água (0,48) do que no ar (0,25). **12.98** A massa molar em B (248 g/mol) é o dobro da de A (124 g/mol). Um processo de dimerização. **12.100** (a) Último álcool. (b) Metanol. (c) Último álcool. **12.102** $I_2$-água: dipolo fraco-dipolo induzido; $I_3^-$-água: interação íon-dipolo favorável. **12.104** (a) Mesma solução de NaCl de ambos os lados. (b) Somente a água se deslocaria da esquerda para a direita. (c) Osmose normal. **12.106** 12,3 *M*. **12.108** 14,2%. **12.110** (a) e (d). **12.112** (a) Diminui com o aumento da energia reticular. (b) Aumenta com o aumento da polaridade do solvente. (c) Aumenta com o aumento da entalpia de hidratação. **12.114** 1,80 g/mL. $5{,}0 \times 10^2$ *m*. **12.116** 0,815. **12.118** $NH_3$ pode formar ligações de hidrogênio com a água. **12.120** 3%. **12.122** $1{,}2 \times 10^2$ g/mol. Forma um dímero em benzeno. **12.124** (a) 1,1 *m*. (b) A proteína impede a formação de cristais de gelo. **12.126** Deve-se aos minerais precipitados que refratam a luz e criam uma aparência de opacidade. **12.128** 1,9 *m*. **12.130** (a) $X_A = 0{,}524$, $X_B = 0{,}476$. (b) A: 50 mmHg; B: 20 mmHg. (c) $X_A = 0{,}71$, $X_B = 0{,}29$. $P_A = 67$ mmHg. $P_B = 12$ mmHg. **12.132** $2{,}7 \times 10^{-3}$. **12.134** De $n = kP$ e $PV = nRT$, mostra-se que $V = kRT$. **12.136** −0,737°C. **12.138** Os grupos polares (C=O) podem ligar-se aos íons $K^+$. O exterior é apolar (devido aos grupos $—CH_3$), o que permite à molécula passar através das membranas celulares que contêm lipídios apolares. **12.140** O cordão é molhado e colocado em cima do cubo de gelo. Espalha-se sal por cima do cubo de gelo e do cordão molhado. A presença do sal baixa o ponto de congelamento do gelo e provoca a fusão superficial do gelo. A fusão é um processo endotérmico. A água no cordão molhado congela e o cordão fica agarrado ao cubo de gelo. O cubo pode então ser levantado do copo.

## Capítulo 13

**13.6** (a) velocidade $= -(1/2)\Delta[H_2]/\Delta t = -\Delta[O_2]/\Delta t = (1/2)\Delta[H_2O]/\Delta t$. (b) velocidade $= -(1/4)\Delta[NH_3]/\Delta t = -(1/5)\Delta[O_2]/\Delta t = (1/4)\Delta[NO]/\Delta t = (1/6)\Delta[H_2O]/\Delta t$. **13.8** (a) 0,049 *M*/s. (b) 0,025 *M*/s. **13.14** $2{,}4 \times 10^{-4}$ *M*/s. **13.16** (a) Terceira ordem. (b) 0,38 *M*/s. **13.18** (a) 0,046 s$^{-1}$. (b) 0,13/*M* · s. **13.20** Primeira ordem. $1{,}08 \times 10^{-3}$ s$^{-1}$. **13.26** (a) 0,0198 s$^{-1}$. (b) 151 s. **13.28** 3,6 s. **13.30** (a) As velocidades relativas em (i), (ii) e (iii) são 4:3:6. (b) As velocidades relativas não seriam afetadas, mas cada uma das velocidades absolutas diminuiria 50%. (c) As meias-vidas relativas são 1:1:1. **13.38** 135 kJ/mol. **13.40** 103 kJ/mol. **13.42** 644 K. **13.44** $9{,}25 \times 10^3$ s$^{-1}$. **13.46** 51,0 kJ/mol. **13.56** (a) velocidade $= k[X_2][Y]$. (b) A reação é de ordem zero em Z. (c) $X_2 + Y \longrightarrow XY + X$ (lenta). $X + Z \longrightarrow XZ$ (rápida). **13.58** Mecanismo I. **13.66** velocidade $= (k_1k_2/k_{-1})[E][S]$. **13.68** Esta é uma reação de primeira ordem. A constante de velocidade é 0,046 min$^{-1}$. **13.70** Temperatura, energia de ativação, concentração de reagentes, catalisador. **13.72** 22,6 cm$^2$; 44,9 cm$^2$. A elevada área superficial do pó dos grãos de cereal pode dar origem a uma violenta explosão. **13.74** (a) Terceira ordem. (b) 0,38/$M^2$ · s. (c) $H_2 + 2NO \longrightarrow N_2 + H_2O + O$ (lenta); $O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (rápida). **13.76** A água está presente

em excesso, portanto, a sua concentração não sofre variação apreciável. **13.78** 10,7/$M \cdot$ s. **13.80** 2,63 atm. **13.82** $M^{-2}$ s$^{-1}$. **13.84** 56,4 min. **13.86** velocidade = $k[A][B]^2$. **13.88** (b), (d), (e). **13.90** $9{,}8 \times 10^{-4}$. **13.92** (a) Aumenta. (b) Diminui. (c) Diminui. (d) Aumenta. **13.94** 0,0896 min$^{-1}$. **13.96** $1{,}12 \times 10^3$ min. **13.98** (a) $I_2$ absorve luz visível para formar átomos de I. (b) É necessária luz UV para dissociar $H_2$. **13.100** (a) velocidade = $k[X][Y]^2$. (b) $1{,}9\text{x}10^{-2}/M^2 \cdot$ s. **13.102** Segunda ordem. $2{,}4 \times 10^7/M \cdot$ s. **13.104** Como o motor está relativamente frio, os gases de escape não reagirão completamente com o conversor catalítico. **13.106** $H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + HI(g)$ (lenta). $HI(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + I_2(g)$ (rápida). **13.108** $5{,}7 \times 10^5$ anos. **13.110** (a) $Mn^{2+}$; $Mn^{3+}$; primeira etapa. (b) Sem o catalisador, a reação seria trimolecular. (c) Homogênea. **13.112** 0,45 atm. **13.114** (a) $k_1[A] - k_2[B]$. (b) $[B] = (k_1/k_2)[A]$. **13.116** (a) $2{,}47 \times 10^{-2}$ anos$^{-1}$. (b) $9{,}8 \times 10^{-4}$. (c) 186 anos. **13.118** (a) 3. (b) 2. (c) $C \longrightarrow D$. (d) Exotérmica. **13.120** $1{,}8 \times 10^3$ K. **13.122** (a) $2{,}5 \times 10^{-5}$ $M$/s. (b) O mesmo que em (a). (c) $8{,}3 \times 10^{-6}$ $M$. **13.126** (a) $1{,}13 \times 10^{-3}$ $M$/min. (b) $6{,}83 \times 10^{-4}$ $M$/min; $8{,}8 \times 10^{-3}$ $M$. **13.128** Segunda ordem. 0,42/$M \cdot$ min. **13.130** Aumento de 60%. O resultado mostra o profundo efeito de uma dependência exponencial. **13.132** $2{,}6 \times 10^{-4}$ $M$/s. **13.134** 404 kJ/mol. **13.136** (a) velocidade = $k[NO]^2[O_2]$. (b) velocidade = $k_{obs}[NO]^2$. (c) $1{,}3 \times 10^3$ min.

## Capítulo 14

**14.14** (a) $A + C \rightleftharpoons AC$. (b) $A + D \rightleftharpoons AD$. **14.16** $1{,}08 \times 10^7$. **14.18** $3{,}5 \times 10^{-7}$. **14.20** (a) 0,082. (b) 0,29. **14.22** 0,105; $2{,}05 \times 10^{-3}$. **14.24** $7{,}09 \times 10^{-3}$. **14.26** 3,3. **14.28** 0,0353. **14.30** $4{,}0 \times 10^{-6}$. **14.32** $5{,}6 \times 10^{23}$. **14.36** 0,64/$M^2 \cdot$ s. **14.40** $[NH_3]$ aumentará e $[N_2]$ e $[H_2]$ diminuirão. **14.42** NO: 0,50 atm; $NO_2$: 0,020 atm. **14.44** $[I] = 8{,}58 \times 10^{-4}M$; $[I_2] = 0{,}0194$ $M$. **14.46** (a) 0,52. (b) $[CO_2] = 0{,}48$ $M$, $[H_2] = 0{,}020$ $M$, $[CO] = 0{,}075$ $M$, $[H_2O] = 0{,}065$ $M$. **14.48** $[H_2] = [CO_2] = 0{,}05$ $M$, $[H_2O] = [CO] = 0{,}11$ $M$. **14.54** (a) Deslocar a posição de equilíbrio para a direita. (b) Nenhum efeito. (c) Nenhum efeito. **14.56** (a) Nenhum efeito. (b) Nenhum efeito. (c) Deslocar a posição de equilíbrio para a esquerda. (d) Nenhum efeito. (e) Para a esquerda. **14.58** (a) Para a direita. (b) Para a esquerda. (c) Para a direita. (d) Para a esquerda. (e) Nenhum efeito. **14.60** Nenhuma alteração. **14.62** (a) Será formado mais $CO_2$. (b) Nenhuma alteração. (c) Nenhuma alteração. (d) Algum $CO_2$ reagirá com CaO originando $CaCO_3$. (e) Algum $CO_2$ reagirá com NaOH e por isso o equilíbrio se deslocará para a direita. (f) HCl reage com $CaCO_3$ produzindo $CO_2$. O equilíbrio se deslocará para a esquerda. (g) O equilíbrio se deslocará para a direita. **14.64** (a) NO: 0,24 atm; $Cl_2$: 0,12 atm. (b) 0,017. **14.66** $[A_2] = [B_2] = 0{,}040$ $M$. $[AB] = 0{,}020$ $M$. **14.68** (a) Nenhum efeito. (b) Serão formados mais $CO_2$ e $H_2O$. **14.70** (a) $8 \times 10^{-44}$. (b) A reação tem uma energia de ativação muito elevada. **14.72** (a) 1,7. (b) A: 0,69 atm, B: 0,81 atm. **14.74** $1{,}5 \times 10^5$. **14.76** $H_2$: 0,28 atm, $Cl_2$: 0,049 atm, HCl: 1,67 atm. **14.78** $5{,}0 \times 10^1$ atm. **14.80** $3{,}84 \times 10^{-2}$. **14.82** 3,13. **14.84** $N_2$: 0,860 atm; $H_2$: 0,366 atm; $NH_3$: $4{,}40 \times 10^{-3}$ atm. **14.86** (a) 1,16. (b) 53,7%. **14.88** (a) 0,49 atm. (b) 0,23. (c) 0,037. (d) Maior que 0,037 mol. **14.90** $[H_2] = 0{,}070$ $M$, $[I_2] = 0{,}182$ $M$, $[HI] = 0{,}825$ $M$. **14.92** (c). **14.94** (a) $4{,}2 \times 10^{-4}$. (b) 0,83. (c) 1,1. (d) Em (b): $2{,}3 \times 10^3$; em (c): 0,021. **14.96** 0,0231; $9{,}60 \times 10^{-4}$. **14.98** $NO_2$: 1,2 atm; $N_2O_4$: 0,12 atm. $K_P = 12$. **14.100** (a) $K_c = 33{,}3$. (b) $Q_c = 2{,}8$. Deslocamento para a direita. (c) $Q_c = 169$. Deslocamento para a esquerda. **14.102** (a) O equilíbrio se deslocará para a direita. (b) Para a direita. (c) Nenhuma alteração. (d) Nenhuma alteração. (e) Nenhuma alteração. (f) Para a esquerda. **14.104** $NO_2$: 0,100 atm; $N_2O_4$: 0,09 atm. **14.106** (a) 1,03 atm. (b) 0,39 atm. (c) 1,67 atm. (d) 0,620. **14.108** (a) $K_P = 2{,}6 \times 10^{-6}$; $K_c = 1{,}1 \times 10^{-7}$. (b) 22 mg/m$^3$. Sim. **14.110** Equilíbrio dinâmico temporário entre os cubos de gelo em fusão e a água congelando entre eles. **14.112** $[NH_3] = 0{,}042$ $M$, $[N_2] = 0{,}086$ $M$, $[H_2] = 0{,}26$ $M$. **14.114** 1,3 atm. **14.116** $PCl_5$: 0,683 atm; $PCl_3$: 1,11 atm; $Cl_2$: 0,211 atm. **14.118** $-115$ kJ/mol. **14.120** $SO_2$: 2,71 atm; $Cl_2$: 2,71 atm; $SO_2Cl_2$: 3,58 atm. **14.122** 4,0. **14.124** (a) Para pequenos valores de $1/V$ as curvas tendem para pressões mais elevadas. (b) À medida que T aumenta, as curvas do gráfico tendem para maiores valores de volume.

## Capítulo 15

**15.4** (a) $NO_2^-$. (b) $HSO_4^-$. (c) $HS^-$. (d) $CN^-$. (e) $HCOO^-$. **15.6** (a) $H_2S$. (b) $H_2CO_3$. (c) $HCO_3^-$. (d) $H_3PO_4$. (e) $H_2PO_4^-$. (f) $HPO_4^{2-}$. (g) $H_2SO_4$. (h) $HSO_4^{2-}$. (i) $HSO_3^-$. **15.8** (a) $CH_2ClCOO^-$. (b) $IO_4^-$. (c) $H_2PO_4^{2-}$. (d) $HPO_4^{2-}$. (e) $PO_4^{3-}$. (f) $HSO_4^-$. (g) $HSO_4^-$. (h) $IO_3^-$. (i) $SO_3^{2-}$. (j) $NH_3$. (k) $HS^-$. (l) $S^{2-}$. (m) $OCl^-$. **15.16** $1{,}6 \times 10^{-14}$ $M$. **15.18** (a) 10,74. (b) 3,28. **15.20** (a) $6{,}3 \times 10^{-6}$ $M$. (b) $1{,}0 \times 10^{-16}$ $M$. (c) $2{,}7 \times 10^{-6}$ $M$. **15.22** (a) Ácida. (b) Neutra. (c) Básica. **15.24** $1{,}98 \times 10^{-3}$ mol. 0,444. **15.26** 0,118. **15.32** (1) c. (2) b e d. **15.34** (a) Forte. (b) Fraca. (c) Fraca. (d) Fraca. (e) Forte. **15.36** (b) e (c). **15.38** Não. **15.44** $[H^+] = [CH_3COO^-] = 5{,}8 \times 10^{-4}$ $M$, $[CH_3COOH] = 0{,}0181$ $M$. **15.46** $2{,}3 \times 10^{-3}$ $M$. **15.48** (a) 3,5%. (b) 33%. (c) 79%. A porcentagem de ionização aumenta com a diluição. **15.50** (a) 3,9%. (b) 0,30%. **15.54** (c) $<$ (a) $<$ (b) **15.56** $7{,}1 \times 10^{-7}$. **15.58** 1,5%. **15.64** HCl: 1,40: $H_2SO_4$: 1,31. **15.66** $[H^+] = [HCO_3^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ $M$, $[CO_3^{2-}] = 4{,}8 \times 10^{-11}$ $M$. **15.70** (a) $H_2SO_4 > H_2SeO_4$. (b) $H_3PO_4 > H_3AsO_4$. **15.72** A base conjugada do fenol pode ser estabilizada por ressonância. **15.78** (a) Neutra. (b) Básica. (c) Ácida. (d) Ácida. **15.80** $HZ < HY < HX$. **15.82** 4,82. **15.84** Básica. **15.88** (a) $Al_2O_3 < BaO < K_2O$. (b) $CrO_3 < Cr_2O_3 < CrO$. **15.90** $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$. Reação ácido-base de Lewis. **15.94** $AlCl_3$ é o ácido de Lewis e $Cl^-$ é a base de Lewis. **15.96** $CO_2$ e $BF_3$. **15.98** 0,0094 $M$ **15.100** 0,106 L. **15.102** Não. **15.104** Não, o volume é o mesmo. **15.106** CrO é básico e $CrO_3$ é ácido. **15.108** $4{,}0 \times 10^{-2}$. **15.110** 7,00. **15.112** $NH_3$. **15.114** (a) 7,43. (b) pD $<$ 7,43. (c) pD + pOD = 14,87. **15.116** 1,79. **15.118** $F^-$ reage com HF para formar $HF_2^-$, deslocando a ionização de HF para a direita. **15.120** 6,80. **15.122** $[H^+] = [H_2PO_4^-] = 0{,}0239$ $M$, $[H_3PO_4] = 0{,}076$ $M$, $[HPO_4^{2-}] = 6{,}2 \times 10^{-8}$ $M$, $[PO_4^{3-}] = 1{,}2 \times 10^{-18}$ $M$. **15.124** O vidro pyrex contém de 10-25% de $B_2O_3$, um óxido ácido. **15.126** $[Na^+] = 0{,}200$ $M$, $[HCO_3^-] = [OH^-] = 4{,}6 \times 10^{-3}$ $M$, $[H_2CO_3] = 2{,}4 \times 10^{-8}$ $M$, $[H^+] = 2{,}2 \times 10^{-12}$ $M$. **15.128** Os íons $H^+$ convertem $CN^-$ em HCN, que escapa na forma de gás. **15.130** 0,25 g. **15.132** $-0{,}20$. **15.134** (a) O equilíbrio se deslocará para a direita. (b) Para a esquerda. (c) Não tem efeito. (d) Para a direita. **15.136** As aminas são convertidas nos seus sais $RNH_3^+$. **15.138** $1{,}4 \times 10^{-4}$. **15.140** 4,40. **15.142** Em um meio básico, o sal de amônio converte-se em amônia de cheiro asfixiante. **15.144** (c) **15.146** 21 mL **15.148** HX é o ácido mais forte. **15.150** Mg. **15.152** 1,57. $[CN^-] = 1{,}8 \times 10^{-8}$ M em 1,00 $M$ HF e $2{,}2 \times 10^{-5}$ $M$ em 1,00 $M$ HCN. HF é um ácido mais forte do que HCN. **15.154** 6,02. **15.156** 1,18. **15.158** (a) pH = 7,24. (b) 10 000 íons de $H_3O^+$ para cada íon $OH^-$. **15.160** Ambas são $-55{,}9$ kJ/mol porque têm a mesma equação iônica simplificada.

## Capítulo 16

**16.6** (a) 11,28. (b) 9,08. **16.10** (a), (b), e (c). **16.12** 4,74 para ambas. (a) É mais eficaz porque tem maior concentração. **16.14** 7,03. **16.16** 10. Mais eficaz contra o ácido. **16.18** (a) 4,82. (b) 4,64. **16.20** HC. **16.22** (1) (a): 5,10. (b): 4,82. (c): 5,22. (d): 5,00. (2) 4,90. (3) 5,22. **16.24** 0,53 mol. **16.28** 90,1 g/mol. **16.30** 0,467 $M$. **16.32**

$[H^+] = 3,0 \times 10^{-13}\ M$, $[OH^-] = 0,0335\ M$, $[Na^+] = 0,0835\ M$, $[CH_3COO^-] = 0,0500\ M$, $[CH_3COOH] = 8,3 \times 10^{-10}\ M$. **16.34** 8,23.**16.36** (a) 11,36. (b) 9,55. (c) 8,95. (d) 5,19. (e) 1,70. **16.38** (1) (c). (2) (a). (3) (d). (4) (b). pH < 7 no ponto de equivalência. **16.40** $6,0 \times 10^{-6}$ **16.44** $CO_2$ se dissolve na água para formar $H_2CO_3$, que neutraliza NaOH. **16.46** 5,70. **16.54** (a) $7,8 \times 10^{-10}$. (b) $1,8 \times 10^{-18}$. **16.56** $1,80 \times 10^{-10}$. **16.58** $2,2 \times 10^{-4}\ M$. **16.60** $2,3 \times 10^{-9}$. **16.62** $[Na^+] = 0,045\ M$, $[NO_3^-] = 0,076\ M$, $[Sr^{2+}] = 0,016\ M$, $[F^-] = 1,1 \times 10^{-4}\ M$. **16.64** pH maior que 3,34 e menor que 8,11. **16.68** (a) 0,013 *M*. (b) $2,2 \times 10^{-4}\ M$. (c) $3,3 \times 10^{-3}\ M$. **16.70** (a) $1,0 \times 10^{-5}\ M$. (b) $1,1 \times 10^{-10}\ M$. **16.72** (b), (c), (d) e (e). **16.74** (a) 0,016 *M*. (b) $1,6 \times 10^{-6}\ M$. **16.76** Sim. **16.80** $[Cd^{2+}] = 1,1 \times 10^{-18}\ M$, $[Cd(CN)_4^{2-}] = 4,2 \times 10^{-3}\ M$, $[CN^-] = 0,48\ M$. **16.82** $3,5 \times 10^{-5}\ M$. **16.84** (a) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$. (b) $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$. (c) $Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$. **16.88** 0,011 *M*. **16.90** Use íons $Cl^-$ ou o teste da chama. **16.92** De 2,51 a 4,41. **16.94** $1,8 \times 10^2$ mL **16.96** 1,28 *M*. **16.98** $[H^+] = 3,0 \times 10^{-13}\ M$, $[OH^-] = 0,0335\ M$, $[HCOO^-] = 0,0500\ M$, $[HCOOH] = 8,8 \times 10^{-11}\ M$, $[Na^+] = 0,0835\ M$. **16.100** 9,97 g. pH = 13,04. **16.102** $6,0 \times 10^3$. **16.104** 0,036 g/L. **16.106** (a) 1,37. (b) 5,97. (c) 10,24. **16.108** O precipitado original era $HgI_2$. Na presença de excesso de KI, ele se redissolve como $HgI_4^{2-}$. **16.110** 7,82 −10,38. **16.112** (a) 3,60. (b) 9,69. (c) 6,07.**16.114** (a) $MCO_3 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$. $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$. (b) 24,3 g/mol. Mg. **16.116**. 2. **16.118** (a) 12,6. (b) $8,8 \times 10^{-6}\ M$. **16.120** (a) Sulfato. (b) Sulfeto. (c) Iodeto. **16.122** São insolúveis. **16.124** Os polifenóis ionizados têm cor escura. Os íons $H^+$ do suco de limão desviam o equilíbrio para o ácido de cor clara. **16.126** Sim. **16.128** (c). **16.130** (a) $1,7 \times 10^{-7}\ M$. (b) $MgCO_3$ é mais solúvel que $CaCO_3$. (c) 12,40. (d) $1,9 \times 10^{-8}\ M$. (e) $Ca^{2+}$ porque está presente em maior quantidade. **16.132** pH = 1,0, completamente protonada; pH = 7,0, íon dipolar; pH = 12,0, completamente ionizada. **16.134** (a) 8,4 mL. (b) 12,5 mL. (c) 27,0 mL. **16.136** (a) 4,74 antes e depois da diluição. (b) 2,52 antes e 3,02 depois da diluição. **16.138** 4,75. **16.140** (a) 0,0085 g. (b) $2,7 \times 10^{-8}$ g. (c) $1,2 \times 10^{-4}$g. **16.142** (1) O pH inicial do ácido (a) é mais baixo. (2) O pH a meio caminho do ponto de equivalência é mais baixo para (a). (3) O pH no ponto de equivalência é mais baixo para o ácido (a), indicando que (a) forma uma base conjugada mais fraca do que (b). Assim, (a) é o ácido mais forte. **16.144** $[Cu^{2+}] = 1,8 \times 10^{-7}\ M$. $[OH^-] = 3,6 \times 10^{-7}$M. $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-5}\ M$.

## Capítulo 17

**17.6** (a) 0,25. (b) $8 \times 10^{-31}$. (c) ≈ 0. Em um sistema macroscópico, a probabilidade de todas as moléculas se encontrarem apenas em um dos balões é praticamente zero. **17.10** (c) < (d) < (e) < (a) < (b). Os sólidos têm entropias menores do que os gases. As estruturas mais complexas têm entropias mais elevadas. **17.12** (a) 47,5 J/K · mol. (b) −12,5 J/K · mol. (c) −242,8 J/K.mol. **17.14** (a) $\Delta S < 0$. (b) $\Delta S > 0$. (c) $\Delta S > 0$. (d) $\Delta S < 0$. **17.18** (a) −1139 kJ/mol. (b) −140,0 kJ/mol. (c) −2935,0 kJ/mol. **17.20** (a) A todas as temperaturas. (b) Abaixo de 111 K. **17.24** $8,0 \times 10^1$ kJ/mol. **17.26** $4,572 \times 10^2$ kJ/mol. $7,2 \times 10^{-81}$. **17.28** (a) −24,6 kJ/mol. (b) −1,33 kJ/mol. **17.30** −341 kJ/mol. **17.32** −2,87 kJ/mol. O processo tem uma energia de ativação elevada. **17.36** glicose + ATP ⟶ glicose 6-fosfato + ADP. $1 \times 10^3$. **17.38** (a) 0. (b) $4,0 \times 10^4$ J/mol. (c) $-3,2 \times 10^4$ J/mol. (d) $6,4 \times 10^4$ J/mol. **17.40** Positivo. **17.42** (a) Não é possível qualquer reação porque $\Delta G > 0$. (b) A reação tem uma energia de ativação muito grande. (c) Os reagentes e produtos já têm as suas concentrações de equilíbrio. **17.44** Em todos os casos $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$. $\Delta G < 0$ para (a), = 0 para (b) e > 0 para (c). **17.46** $\Delta S > 0$. **17.48** (a) Como a maioria dos líquidos tem estruturas semelhantes, as variações de entropia de líquido para vapor são semelhantes. (b) $\Delta S_{vap}$ são maiores para o etanol e a água devido às ligações de hidrogênio (há menos microestados nesses líquidos). **17.50** (a) $2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$. (b) Agente oxidante: NO; Agente redutor: CO. (c) $3 \times 10^{120}$. (d) $1,2 \times 10^{18}$. Da esquerda para a direita. (e) Não. **17.52** $2 \times 10^{-10}$. **17.54** $2,6 \times 10^{-9}$. **17.56** 976 K. **17.58** $\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$. **17.60** 55 J/K·mol. **17.62** O aumento de entropia da vizinhança compensa a diminuição de entropia do sistema. **17.64** 56 J/K. **17.66** $4,5 \times 10^5$. **17.68** $4,8 \times 10^{-75}$ atm. **17.70** (a) Verdadeira. (b) Verdadeira. (c) Falsa. **17.72** $C + CuO \rightleftharpoons CO + Cu$. 6,1. **17.74** 673,2 K. **17.76** (a) $7,6 \times 10^{14}$. (b) $4,1 \times 10^{-12}$. **17.78** (a) Uma reação de desproporcionação inversa. (b) $8,2 \times 10^{15}$. Sim, o grande valor de *K* torna-o um processo eficiente. (c) Menos eficaz. **17.80** $1,8 \times 10^{70}$. A reação tem uma energia de ativação muito grande. **17.82** Somente aquecer o minério não é um processo praticável. −214,3 kJ/mol. **17.84** $K_P$ = 36.981 K. Não. **17.86** Negativo. **17.88** Porcentagens molares: butano = 30%; isobutano = 70%. Sim. **17.90** (a) $Na(l)$: 99,69 J/K · mol. (b) $S_2Cl_2(g)$: 331,5 J/K · mol. (c) $FeCl_2(s)$: 117,9 J/K · mol. **17.92** As frações molares são: CO = 0,45, $CO_2$ = 0,55. Use os valores de $\Delta G_f°$ a 25°C para 900°C. **17.94** 617 J/K. **17.96** $3 \times 10^{-13}$ s. **17.98** $\Delta S_{sis} = -327$ J/K · mol, $\Delta S_{viz} = 1918$ J/K · mol, $\Delta S_{univ} = 1591$ J/K · mol. **17.100** *q*, *w*. **17.102** $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$. **17.104** (a) 5,76 J/K · mol. (b) A orientação não é totalmente aleatória. **17.106** $\Delta H° = 33,89$ kJ/mol; $\Delta S° = 96,4$ J/K · mol; $\Delta G° = 5,2$ kJ/mol. Como é um processo endotérmico de líquido para vapor, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são ambas positivas. $\Delta G°$ é positiva porque a temperatura está abaixo do ponto de ebulição do benzeno (80,1°C). **17.108** $\Delta G° = 62,5$ kJ/mol; $\Delta H° = 157,8$ kJ/mol; $\Delta S° = 109$ J/K · mol. **17.110** Ligeiramente superior a 0,052 atm.

## Capítulo 18

**18.2** (a) $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$. (b) $2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow 2Bi + 3H_2O + 3SnO_3^{2-}$. (c) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$. (d) $2Cl^- + 2ClO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$. **18.12** 2,46 V. $Al + 3Ag^+ \longrightarrow 3Ag + Al^{3+}$. **18.14** $Cl_2(g)$ e $MnO_4^-(aq)$. **18.16** Apenas (a) e (d) são espontâneos. **18.18** (a) Li. (b) $H_2$. (c) $Fe^{2+}$. (d) $Br^-$. **18.20** −1,79 V. **18.24** 0,368 V. **18.26** (a) −432 kJ/mol, $5 \times 10^{75}$. (b) −104 kJ/mol, $2 \times 10^{18}$. (c) −178 kJ/mol, $1 \times 10^{31}$. (d) $-1,27 \times 10^3$ kJ/mol, $8 \times 10^{211}$. **18.28** 0,37 V, −36 kJ/mol, $2 \times 10^6$. **18.32** (a) 2,23 V, 2,23 V, −430 kJ/mol. (b) 0,02 V, 0,04 V, −23 kJ/mol. **18.34** 0,083 V. **18.36** 0,010 V. **18.40** 1,09 V. **18.48** (b) 0,64 g. **18.50** (a) $\$2,10 \times 10^3$. (b) $\$2,46 \times 10^3$. (c) $\$4,70 \times 10^3$. **18.52** (a) 0,14 mol. (b) 0,121 mol. (c) 0,10 mol. **18.54** (a) $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$. (b) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. (c) $6,0 \times 10^2$ C. **18.56** (a) 0,589 Cu. (b) 0,133 A. **18.58** 2,3 h. **18.60** $9,66 \times 10^4$ C. **18.62** 0,0710 mol. **18.64** (a) Ânodo: $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$. Cátodo: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$. (b) $2,4 \times 10^2$ g. (c) O cobre é oxidado mais facilmente do que Ag e do que Au. Os íons de cobre ($Cu^{2+}$) são reduzidos mais facilmente do que $Fe^{2+}$ e $Zn^{2+}$. **18.66** 0,0296 V. **18.68** 0,156 *M*. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$. **18.70** 45,1%. **18.72** (a) $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$. (b) 5,40%. **18.74** 0,231 mg $Ca^{2+}$/mL sangue. **18.76** (a) 0,80 V. (b) $2Ag^+ + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2H^+$. (c) (i) 0,92 V. (ii) 1,10 V. (d) A célula opera como um medidor de pH. **18.78** O flúor gasoso reage com a água. **18.80** $2,5 \times 10^2$ h. **18.82** $Hg_2^{2+}$. **18.84** $[Mg^{2+}] = 0,0500\ M$, $[Ag^+] = 7 \times 10^{-55}\ M$, 1,44 g. **18.86** (a) 0,206 L $H_2$. (b) $6,09 \times 10^{23}$/mol $e^-$. **18.88** (a) −1356,8 kJ/mol. (b) 1,17 V. **18.90** +3. **18.92** 6,8 kJ/mol, 0,064. **18.94** Em

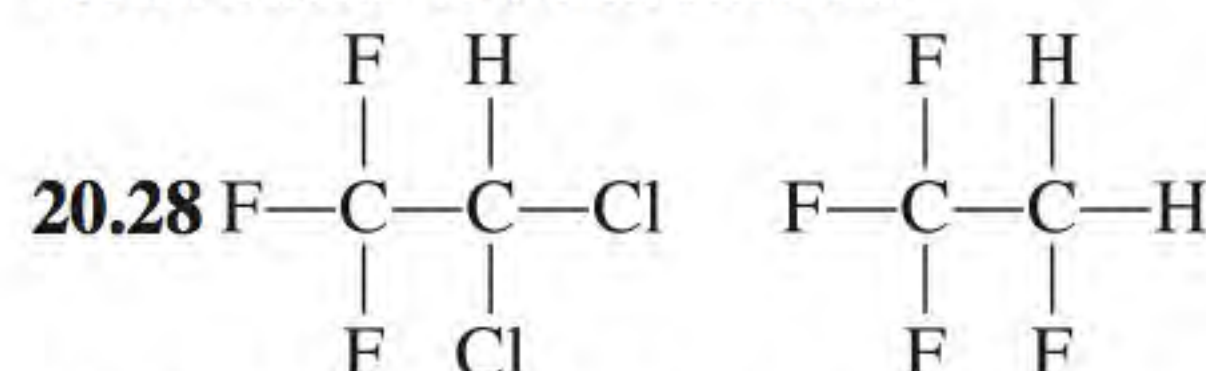
ambas as células, o ânodo está à esquerda e o cátodo à direita. Na célula galvânica, o ânodo está carregado negativamente e o cátodo positivamente. O oposto é válido para a célula eletrolítica. Os elétrons fluem do ânodo na célula galvânica para o cátodo na célula eletrolítica, e do ânodo na célula eletrolítica para o cátodo na célula galvânica. **18.96** 1,4 A. **18.98** +4. **18.100** $1{,}60 \times 10^{-19}$ C/$e^-$. **18.102** Uma célula feita com $Li^+/Li$ e $F_2/F^-$ fornece a voltagem máxima de 5,92 V. Os agentes oxidantes e redutores reativos são difíceis de manipular. **18.104** 0,030 V. **18.106** $2 \times 10^{20}$. **18.108** (a) $E°$ para X é negativo; $E°$ para Y é positivo. (b) 0,59 V. **18.110** (a) O potencial de redução de $O_2$ é insuficiente para oxidar o ouro. (b) Sim. (c) $2Au + 3F_2 \longrightarrow 2AuF_3$. **18.112** $[Fe^{2+}] = 0{,}0920\ M$, $[Fe^{3+}] = 0{,}0680\ M$. **18.114** $E° = 1{,}09$ V. Espontânea. **18.116** (a) Ni. (b) Pb. (c) Zn. (d) Fe. **18.118** (a) Sem alteração. (b) Sem alteração. (c) Ao quadrado. (d) Duplicação. (e) Duplicação. **18.120** Mais forte. **18.122** $4{,}4 \times 10^2$ atm. **18.124** (a) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; $(1/2)O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$. 1,65 V. (b) 1,63 V. (c) $4{,}87 \times 10^3$ kJ/kg. (d) 62 L. **18.126** −3,05 V. **18.128** $1 \times 10^{-14}$. **18.130** (b) 104 A · h. A concentração de $H_2SO_4$ continua a diminuir. (c) 2,01 V; $-3{,}88 \times 10^2$ kJ/mol. **18.132** \$217. **18.134** −0,037 V. **18.136** $2 \times 10^{37}$. **18.138** 5 mols ATP. **18.140** 2,87 V.

## Capítulo 19

**19.6** $(Z,N,A)$ desintegração ${}^4_2\alpha$: (−2, −2, −4). desintegração ${}^{\ 0}_{-1}\beta$: (+1, −1, 0). desintegração ${}^{\ 0}_{+1}\beta$: (−1, +1, 0). Captura eletrônica: (−1, +1, 0). **19.8** (a) ${}^{\ 0}_{-1}\beta$. (b) ${}^{40}_{20}Ca$. (c) ${}^4_2\alpha$. (d) ${}^1_0n$. **19.16** (a) ${}^9_3Li$. (b) ${}^{25}_{11}Na$ (c) ${}^{48}_{21}Sc$. **19.18** (a) ${}^{17}_{10}Ne$. (b) ${}^{45}_{20}Ca$. (c) ${}^{92}_{43}Tc$. (d) ${}^{195}_{80}Hg$. (e) ${}^{242}_{96}Cm$. **19.20** $6 \times 10^9$ kg/s. **19.22** (a) $4{,}55 \times 10^{-12}$ J; $1{,}14 \times 10^{-12}$ J/núcleon. (b) $2{,}36 \times 10^{-10}$ J; $1{,}28 \times 10^{-12}$ J/núcleon. **19.26** 0,251 $d^{-1}$. 2,77 d. **19.28** 2,7 d. **19.30** ${}^{208}_{82}Pb$. **19.32** A: 0; B: 0,25 mol; C: 0; D: 0,75 mol. **19.34** ${}^{224}_{88}Ra$ **19.38** (a) ${}^{80}_{34}Se + {}^2_1H \longrightarrow {}^1_1p + {}^{81}_{34}Se$. (b) ${}^9_4Be + {}^2_1H \longrightarrow 2{}^1_1p + {}^9_3Li$. (c) ${}^{10}_5B + {}^1_0n \longrightarrow {}^4_2\alpha + {}^7_3Li$. **19.40** ${}^{198}_{80}Hg + {}^1_0n \longrightarrow {}^{198}_{79}Au + {}^1_1p$. **19.52** $IO_3^-$ forma-se apenas a partir de $IO_4^-$. **19.54** Incorpore Fe-59 no sangue do corpo de uma pessoa. Decorridos alguns dias, isole os glóbulos vermelhos e monitore a radioatividade das moléculasde hemoglobina. **19.56** (a) ${}^{50}_{25}Mn \longrightarrow {}^{50}_{24}Cr + {}^{\ 0}_{+1}\beta$. (b) Três meias-vidas. **19.58** Análoga ao princípio da exclusão de Pauli para os núcleons. **19.60** (a) 0,343 mCi. (b) ${}^{237}_{93}Np \longrightarrow {}^4_2\alpha + {}^{233}_{91}Pa$. **19.62** (a) $1{,}040 \times 10^{-12}$ J/núcleon. (b) $1{,}111 \times 10^{-12}$ J/núcleon. (c) $1{,}199 \times 10^{-12}$ J/núcleon. (d) $1{,}410 \times 10^{-12}$ J/núcleon. **19.64** ${}^{18}_7N \longrightarrow {}^{18}_8O + {}^{\ 0}_{-1}\beta$. **19.66** Datação por radioatividade. **19.68** (a) ${}^{209}_{83}Bi + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{211}_{85}At + 2{}^1_0n$. (b) ${}^{209}_{83}Bi(a,2n){}^{211}_{85}At$. **19.70** O sol exerce uma força de gravidade muito superior sobre as partículas. **19.72** $2{,}77 \times 10^3$ anos. **19.74** (a) ${}^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{\ 0}_{+1}\beta$. (b) $3{,}0 \times 10^9$ anos. **19.76** (a) ${}^{90}Sr$: $5{,}59 \times 10^{-15}$ J; ${}^{90}Y$: $2{,}84 \times 10^{-13}$ J. (b) 0,024 mol. (c) $4{,}26 \times 10^6$ kJ. **19.78** $2{,}7 \times 10^{14}$ átomos de I-131. **19.80** $5{,}9 \times 10^{23}$/mol. **19.82** Todas, exceto a gravidade. **19.84** U-238 e Th-232. Meias-vidas longas. **19.86** $8{,}3 \times 10^{-4}$ nm. **19.88** ${}^3_1H$ **19.90** Os nêutrons refletidos induzem uma reação nuclear em cadeia. **19.92** $2{,}1 \times 10^2$ g/mol. **19.94** Primeira etapa: ${}^{234}_{90}Th \longrightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{\ 0}_{-1}\beta$. Segunda etapa: ${}^{234}_{91}Pa \longrightarrow {}^{234}_{92}U + {}^{\ 0}_{-1}\beta$. Terceira etapa: ${}^{234}_{92}U \longrightarrow {}^{230}_{90}Th + {}^4_2\alpha$. Quarta etapa: ${}^{230}_{90}Th \longrightarrow {}^{226}_{88}Ra + {}^4_2\alpha$. Quinta etapa: ${}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^4_2\alpha$. **19.96** (a) ${}^{238}_{94}Pu \longrightarrow {}^4_2\alpha + {}^{234}_{92}U$. (b) $t = 0$: 0,58 mW; $t = 10$ anos: 0,53 mW. **19.98** 0,49 rem. **19.100** A alta temperatura atingida durante a reação em cadeia provoca uma reação de fusão nuclear em pequena escala: ${}^2_1H + {}^3_1H \longrightarrow {}^4_2He + {}^1_0n$. Os nêutrons adicionais gerarão uma bomba de fissão mais poderosa. **19.102** 21,5 mL. **19.104** Não. De acordo com a Equação (19.1), a energia e a massa são interconversíveis. **19.106** (a) $1{,}69 \times 10^{-12}$ J. (b) $1{,}23 \times 10^{-12}$ J. Como um próton sente a repulsão de outros prótons, ele tem uma energia de ligação menor do que um nêutron.

## Capítulo 20

**20.6** $3{,}3 \times 10^{-4}$ atm. **20.8** $N_2$: $3{,}96 \times 10^{18}$ kg; $O_2$: $1{,}22 \times 10^{18}$ kg; $CO_2$: $2{,}63 \times 10^{15}$ kg. **20.12** $3{,}57 \times 10^{-19}$ J. **20.22** $5{,}2 \times 10^6$ kg/dia. $5{,}6 \times 10^{14}$ kJ. **20.24** O comprimento de onda não é suficientemente curto. **20.26** 434 nm. Ambas.

```
          F  H             F  H
          |  |             |  |
20.28 F—C—C—Cl     F—C—C—H
          |  |             |  |
          F  Cl            F  F
```

**20.40** $1{,}3 \times 10^{10}$ kg. **20.42** Etano e propano são gases que causam o efeito estufa. **20.50** 4,34. **20.58** $1{,}2 \times 10^{-11}$ $M/s$. **20.60** (b). **20.66** 0,12%. **20.68** Endotérmica. **20.70** $O_2$. **20.72** 5,72. **20.74** 394 nm. **20.76** Tem elevada energia de ativação. **20.78** O tamanho dos anéis das árvores está relacionado com o conteúdo de $CO_2$. A idade do $CO_2$ no gelo pode ser determinada por datação com carbono radioativo. **20.80** 165 kJ/mol. **20.82** $5{,}1 \times 10^{20}$ fótons. **20.84** (a) 62,6 kJ/mol. (b) 38 min. **20.86** $5{,}6 \times 10^{23}$. **20.88** $\mathrm{H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot}$

## Capítulo 21

**21.12** 111 h. **21.14** Calcine o sulfeto e depois reduza o óxido com coque ou monóxido de carbono. **21.16** (a) $8{,}9 \times 10^{12}$ cm³. (b) $4{,}0 \times 10^8$ kg. **21.18** O ferro não precisa ser produzido eletroliticamente. **21.28** (a) $2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$. (b) $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. (c) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. (d) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$. (e) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. (f) Não há reação. **21.30** 5,59 L. **21.34** Primeiro faça a reação de Mg com $HNO_3$ para formar $Mg(NO_3)_2$. Por aquecimento, $2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO + 4NO_2 + O_2$. **21.36** O terceiro elétron é removido do núcleo do neônio. **21.38** O hélio tem uma configuração de gás nobre, isto é, um cerne com as camadas completas. **21.40** (a) CaO. (b) $Ca(OH)_2$. (c) Uma suspensão aquosa de $Ca(OH)_2$. **21.44** 60,7 h. **21.46** (a) 1,03 V. (b) $3{,}32 \times 10^4$ kJ/mol. **21.48** $4Al(NO_3)_3 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$. **21.50** Porque $Al_2Cl_6$ se dissocia para formar $AlCl_3$. **21.52** De $sp^3$ para $sp^2$. **21.54** 65,4 g/mol. **21.56** Não. **21.58** (a) 1482 kJ/mol. (b) 3152,8 kJ/mol. **21.60** O magnésio reage com o nitrogênio para formar nitreto de magnésio. **21.62** (a) $Al^{3+}$ hidrolisa-se na água para produzir íons $H^+$. (b) $Al(OH)_3$ dissolve-se em uma base forte para formar $Al(OH)_4^-$. **21.64** $CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$. **21.66** Transições eletrônicas (nas regiões visíveis) entre níveis de energia menos espaçados. **21.68** NaF: aditivo do creme dental; $Li_2CO_3$: para tratamento de doenças mentais; $Mg(OH)_2$: antiácido; $CaCO_3$: antiácido; $BaSO_4$: para o diagnóstico por raios X do sistema digestivo; $Al(OH)_2NaCO_3$: antiácido. **21.70** (i) Tanto o Li como o Mg formam óxidos. (ii) Como o Mg, o Li forma nitreto. (iii) Os carbonatos, os fluoretos e os fosfatos de Li e de Mg têm solubilidades baixas. **21.72** Zn. **21.74** D < A < C < B. **21.76** 727 atm.

## Capítulo 22

**22.12** (a) O hidrogênio reage com os metais alcalinos para formar hidretos. (b) O hidrogênio reage com o oxigênio para formar água. **22.14** Use paládio metálico para separar o hidrogênio dos outros gases. **22.16** 11 kg. **22.18** (a) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$. (b) $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$. (c) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$, $LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$. **22.26** $:C{\equiv}C:^{2-}$. **22.28** (a) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. (b) $CO_2$ reage com $Ca(OH)_2$ da solução para formar um preci-

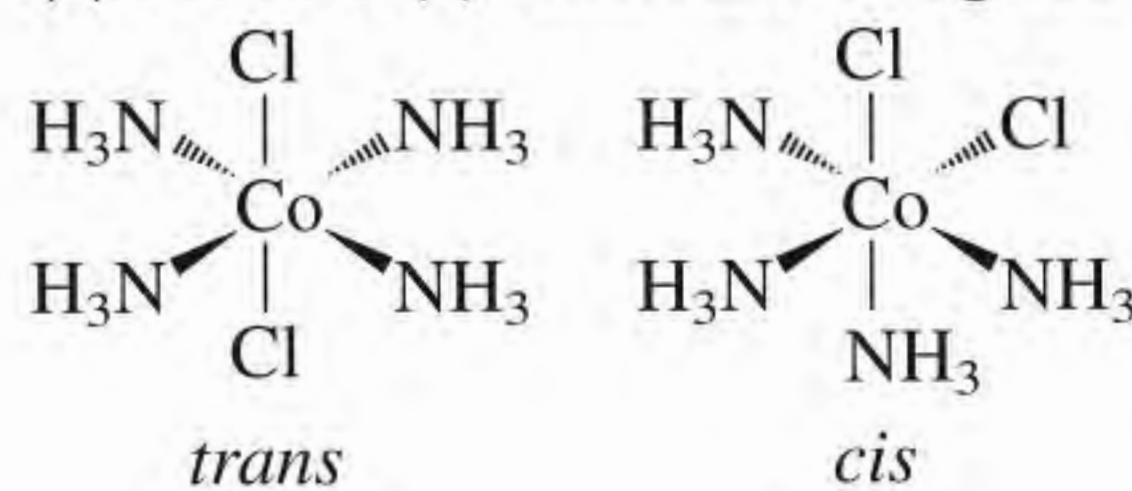
pitado branco ($CaCO_3$). **22.30** Por aquecimento, o íon bicarbonato se decompõe: $2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$. Os íons $Mg^{2+}$ combinam-se com íons $CO_3^{2-}$ para formar $MgCO_3$. **22.32** Primeiro, $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. Depois, $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$. **22.34** Sim. **22.40** (a) $2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2$. (b) $NaNO_3 + C \longrightarrow NaNO_2 + CO$. **22.42** $2NH_3 + CO_2 \longrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$. A altas pressões. **22.44** $NH_4Cl$ decompõe-se em $NH_3$ e HCl. **22.46** Em $HNO_3$, N está no seu estado de oxidação mais elevado (+5). **22.48** Reação que ocorre preferencialmente: $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$. **22.50** Linear. **22.52** −1168 kJ/mol. **22.54** $P_4$. 125 g/mol. **22.56** $P_4O_{10} + 4HNO_3 \longrightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$. 60,4 g. **22.58** $sp^3$. **22.66** −198,3 kJ/mol, $6 \times 10^{34}$, $6 \times 10^{34}$. **22.68** 0; −1. **22.70** $4,4 \times 10^{11}$ mol; $1,4 \times 10^{13}$ g. **22.72** 79,1 g. **22.74** Os átomos de Cl, Br e I são demasiado volumosos em torno do átomo de S. **22.76** 35 g. **22.78** $9H_2SO_4 + 8NaI \longrightarrow H_2S + 4I_2 + 4H_2O + 8NaHSO_4$. **22.82** $H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow HCl + NaHSO_4$. O HCl gasoso escapa, deslocando o equilíbrio para a direita. **22.84** 25,3 L. **22.86** O ácido sulfúrico oxida o brometo de sódio originando bromo molecular. **22.88** 2,81 L. **22.90** $I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$. C é oxidado; I é reduzido. **22.92** (a) $SiCl_4$. (b) $F^-$. (c) F. (d) $CO_2$. **22.94** Nenhuma alteração. **22.96** (a) $2Na + D_2O \longrightarrow 2NaOD + D_2$. (b) $2D_2O \longrightarrow 2D_2 + O_2$ (eletrólise). $D_2 + Cl_2 \longrightarrow 2DCl$. (c) $Mg_3N_2 + 6D_2O \longrightarrow 3Mg(OD)_2 + 2ND_3$. (d) $CaC_2 + 2D_2O \longrightarrow C_2D_2 + Ca(OD)_2$. (e) $Be_2C + 4D_2O \longrightarrow 2Be(OD)_2 + CD_4$. (f) $SO_3 + D_2O \longrightarrow D_2SO_4$. **22.98** (a) À pressão elevada, a água entra em ebulição acima de 100°C. (b) Desse modo a água consegue fundir uma área maior do depósito de enxofre. (c) Os depósitos de enxofre são estruturalmente fracos. A mineração convencional seria perigosa. **22.100** A ligação C—D quebra a uma velocidade menor. **22.102** O oxigênio molecular é um agente oxidante poderoso, reage com substâncias como a glicose para fornecer energia para o crescimento e as funções vitais. O nitrogênio molecular (contendo a ligação tripla nitrogênio-nitrogênio) é demasiado não reativo à temperatura ambiente para ter qualquer utilização prática. **22.104** 25°C: $9,61 \times 10^{-22}$; 1000°C: 138. A temperatura elevada favorece a formação de CO. **22.106** 1,18.

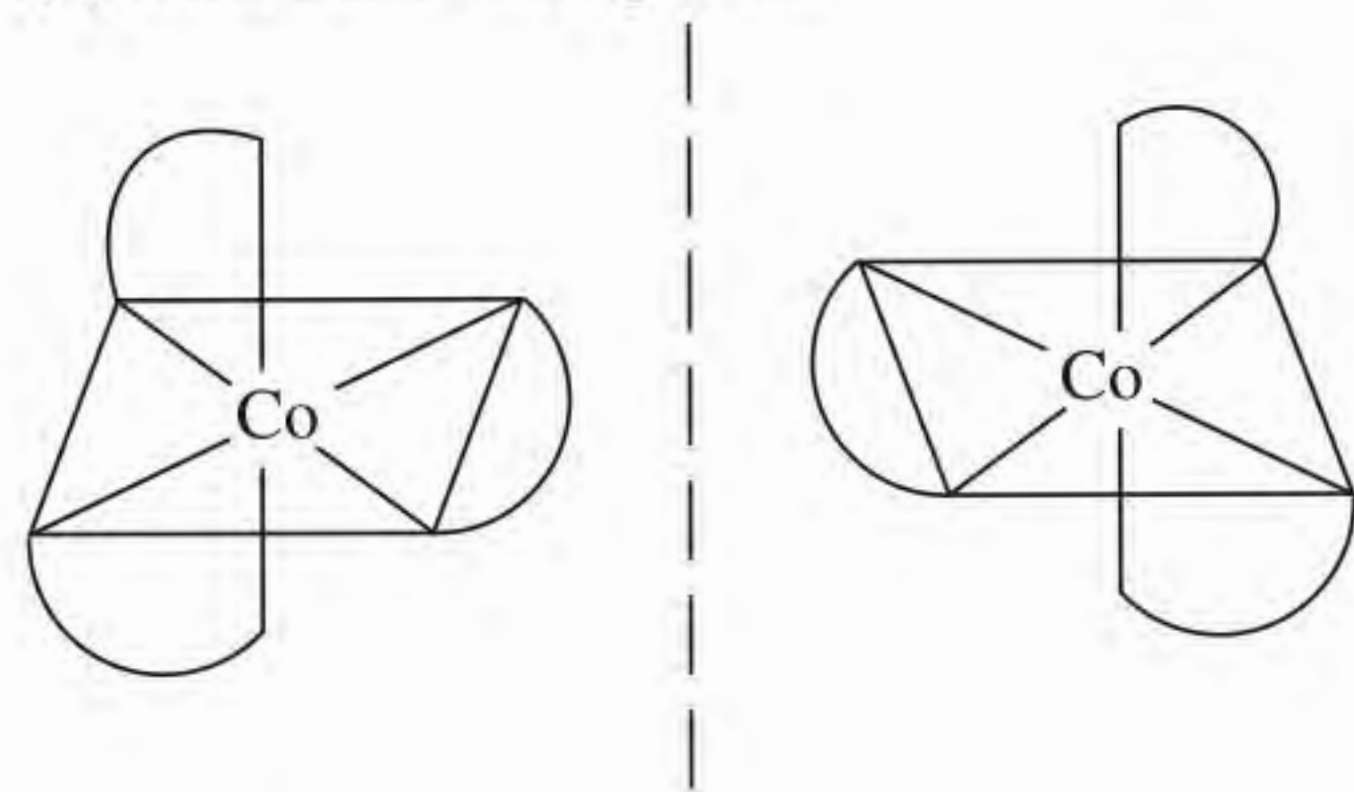
## Capítulo 23

**23.12** (a) +3. (b) 6. (c) oxalato. **23.14** (a) Na: +1, Mo: +6. (b) Mg: +2, W: +6. (c) Fe: 0. **23.16** (a) *cis*-diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III). (b) cloreto de pentaaminacloroplatina(IV). (c) cloreto de pentaaminaclorocobalto(III). **23.18** (a) $[Cr(en)_2Cl_2]^+$. (b) $Fe(CO)_5$. (c) $K_2[Cu(CN)_4]$. (d) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$. **23.24** (a) 2. (b) 2. **23.26** (a) Dois isômeros geométricos:

trans: Co com Cl, Cl (axiais), $H_3N$, $NH_3$, $H_3N$, $NH_3$ (equatoriais)

cis: Co com Cl, Cl, $H_3N$, $H_3N$, $NH_3$, $NH_3$

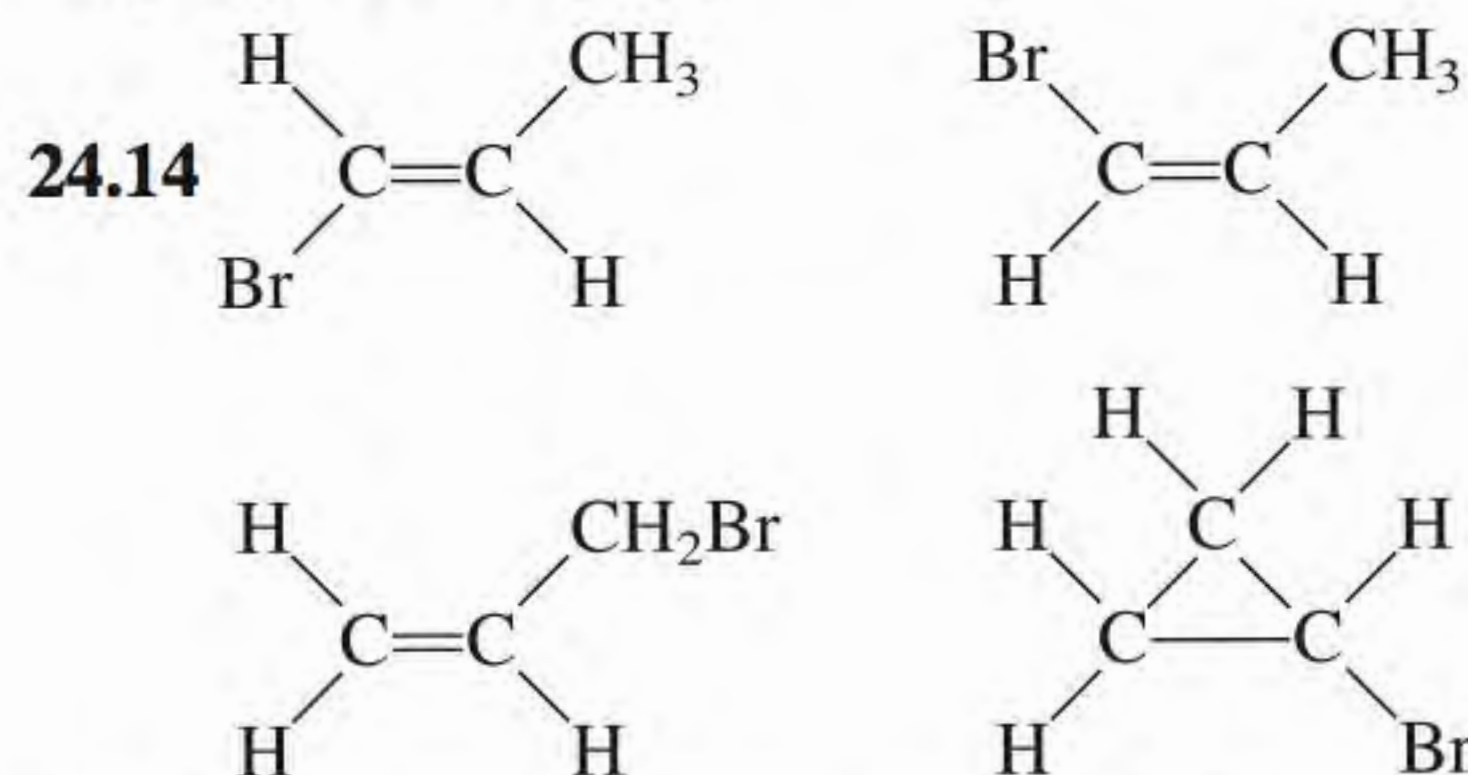
*trans* *cis*

(b) Dois isômeros ópticos:

Co | Co

**23.34** $CN^-$ é um ligante de campo forte. Absorve perto do UV (azul) e por isso aparece amarelo. **23.36** (a) Laranja. (b) 255 kJ/mol. **23.38** $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. 2 mols. **23.42** Usando um marcador $^{14}CN^-$ (em NaCN). **23.44** Primeiro forma-se $Cu(CN)_2$ (branco) que se dissolve como $Cu(CN)_4^{2-}$. **23.46** $1,4 \times 10^2$. **23.48** $Mn^{3+}$. A configuração eletrônica $3d^3$ do $Cr^{3+}$ é estável. **23.50** Ti: +3; Fe: +3. **23.52** Quatro átomos de Fe por molécula de hemoglobina. $1,6 \times 10^4$ g/mol. **23.54** (a) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. (b) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$. (c) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Compare a condutividade elétrica em soluções de NaCl, $MgCl_2$ e $FeCl_3$ com a mesma concentração molar. **23.56** $-1,8 \times 10^2$ kJ/mol; $6 \times 10^{30}$. **23.58** O ferro é mais abundante. **23.60** A oxi-hemoglobina tem spin baixo e por isso absorve luz com maior energia. **23.62** Todos com exceção de $Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$ e $Co^{2+}$. Os íons incolores têm configurações eletrônicas $d^0$ e $d^{10}$. **23.64** Medições dos momentos de dipolo. **23.66** O EDTA captura íons metálicos essenciais ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$). **23.68** 3. **23.70** $1,0 \times 10^{-18}$ *M*. **23.72** $2,2 \times 10^{-20}$ *M*. **23.74** (a) $2,7 \times 10^6$. (b) Os íons $Cu^+$ são instáveis em solução. **23.76** (a) $Cu^{3+}$ é instável em solução porque pode ser facilmente reduzido. (b) hexafluorocuprato(III) de potássio. Octaédrico. Paramagnético. (c) Diamagnético.

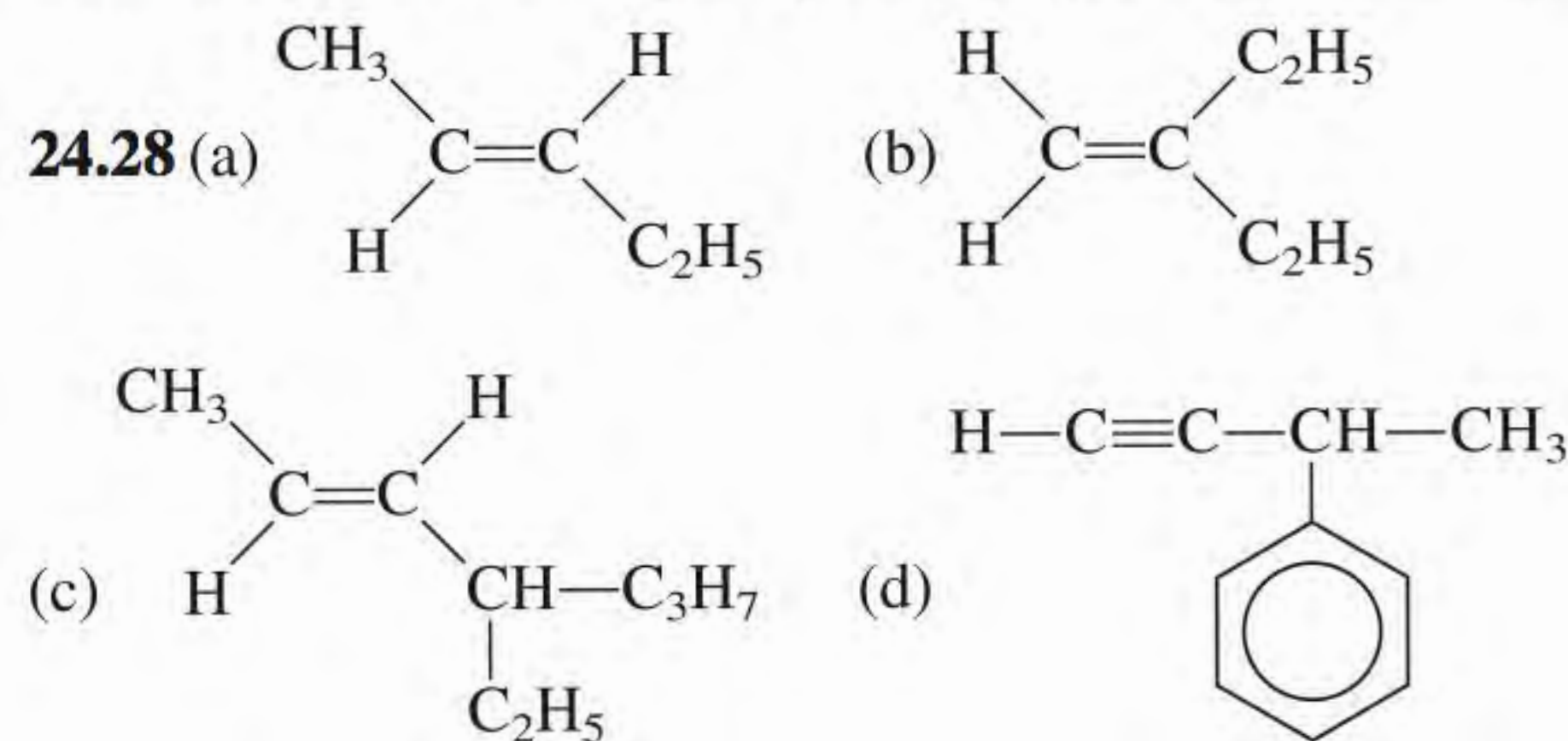
## Capítulo 24

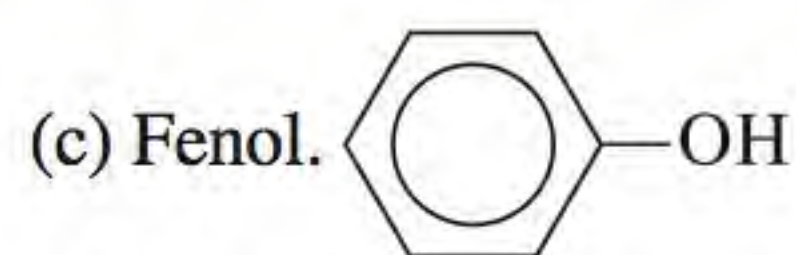
**24.12** $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$. $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$. $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$.

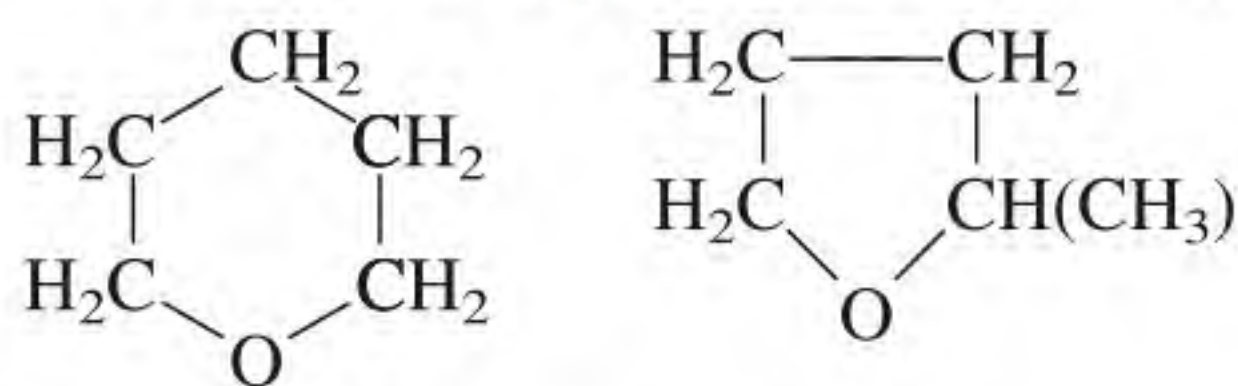
**24.14** (H)(Br)C=C(CH₃)(H)   (Br)(H)C=C(CH₃)(H)

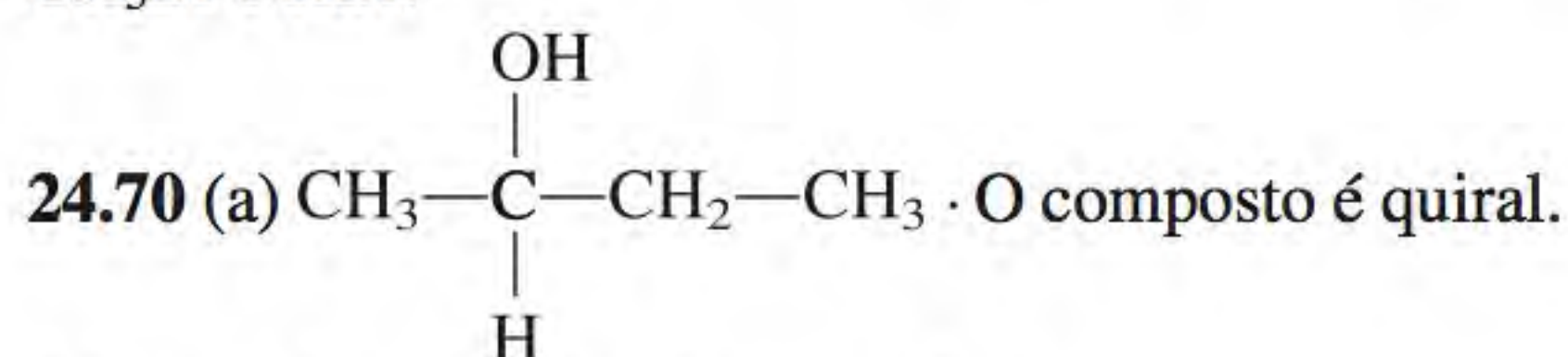
(H)(H)C=C(CH₂Br)(H)   ciclopropano: C(H)(H), C(H)(H), C(H)(Br)

**24.16** (a) Alceno ou cicloalcano. (b) Alcino. (c) Alcano. (d) Como (a). (e) Alcino. **24.18** Não, demasiada tensão no anel. **24.20** (a) é alcano e (b) é alceno. Apenas o alceno reage com um haleto de hidrogênio e hidrogênio. **24.22** −630,8 kJ/mol. **24.24** (a) *cis*-1,2-diclorociclopropano. (b) *trans*-1,2-diclorociclopropano. **24.26** (a) 2-metilpentano. (b) 2,3,4-trimetil-hexano. (c) 3-etil-hexano. (d) 3-metil-1,4-pentadieno. (e) 2-pentino. (f) 3-fenil-1-penteno.

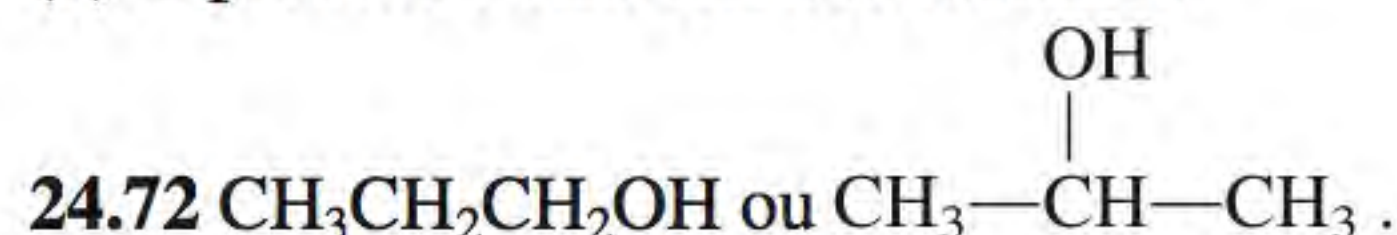
**24.28** (a) $(CH_3)(H)C{=}C(H)(C_2H_5)$ (b) $(H)(H)C{=}C(C_2H_5)(C_2H_5)$

(c) $(CH_3)(H)C{=}C(H)(CH(C_2H_5)-C_3H_7)$ (d) $H-C{\equiv}C-CH(C_6H_5)-CH_3$

**24.32** (a) 1,3-dicloro-4-metilbenzeno. (b) 2-etil-1,4-dinitrobenzeno. (c) 1,2,4,5-tetrametilbenzeno. **24.36** (a) Éter. (b) Amina. (c) Aldeído. (d) Cetona. (e) Ácido carboxílico. (f) Álcool. (g) Aminoácido. **24.38** $HCOOH + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$. Formiato de metila. **24.40** $(CH_3)_2CH—O—CH_3$. **24.42** (a) Cetona. (b) Ester. (c) Éter. **24.44** −174 kJ/mol. **24.46** (a), (c), (d), (f). **24.48** (a) Álcool de fricção. (b) Vinagre. (c) Bolas de naftalina. (d) Síntese orgânica. (e) Síntese orgânica. (f) Anticongelante. (g) Gás natural. (h) Polímero sintético. **24.50** (a) 3. (b) 16. (c) 6. **24.52** (a) C: 15,81 mg, H: 1,33 mg, O: 3,49 mg. (b) $C_6H_6O$.

(c) Fenol. $C_6H_5$—OH

**24.54** Fórmula empírica e molecular: $C_5H_{10}O$. 88,7 g/mol.

(anel de seis membros: $H_2C$—$CH_2$—$CH_2$—$CH_2$—$CH_2$—O; anel de cinco membros: $H_2C$—$CH_2$—$CH(CH_3)$—O—$H_2C$)

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$. **24.56** (a) O átomo de C ligado ao grupo metila e a um átomo de H e o átomo de C ligado ao grupo amina. (b) Os átomos de C ligados a Br. **24.58** $CH_3CH_2CHO$. **24.60** (a) Álcool. (b) Éter. (c) Aldeído. (d) Ácido carboxílico. (e) Amina. **24.62** Os ácidos do suco de limão convertem as aminas em sais de amônio que têm pressões de vapor muito baixas. **24.64** Metano ($CH_4$), etanol ($C_2H_5OH$), metanol ($CH_3OH$), isopropanol ($C_3H_7OH$), etilenoglicol ($CH_2OHCH_2OH$), naftaleno ($C_{10}H_8$), ácido acético ($CH_3COOH$). **24.66** (a) 1. (b) 2. (c) 5. **24.68** $Br_2$ dissocia-se em átomos de Br que reagem com $CH_4$ para formar $CH_3Br$ e HBr.

**24.70** (a) $CH_3{-}C(OH)(H){-}CH_2{-}CH_3$ . O composto é quiral.

(b) O produto é uma mistura racêmica.

**24.72** $CH_3CH_2CH_2OH$ ou $CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$ .

**24.74** (a) Reação entre o glicerol e um ácido carboxílico (formação de um éster). (b) Gordura ou óleo (mostrado no problema) + NaOH $\longrightarrow$ Glicerol + $3RCOO^-Na^+$ (sabão). (c) As moléculas que têm mais ligações C=C são mais difíceis de compactar. Por isso têm um ponto de fusão mais baixo. (d) $H_2$ gasoso com um catalisador homogêneo ou heterogêneo. (e) 123.

## Capítulo 25

**25.8** $\left(CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CCl_2\right)$. **25.10** Por meio de uma reação de adição que envolve monômeros de estireno. **25.12** (a) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$. (b) $HO_2C(CH_2)_6NH_2$. **25.22** Acima de 35°C, a enzima começa a se desnaturar. **25.28** As proteínas são feitas com 20 aminoácidos diferentes. Os ácidos nucleicos são feitos com apenas quatro blocos (purinas, pirimidinas, açúcar e grupo fosfato). **25.30** Os pares de bases C-G têm três ligações de hidrogênio e ponto de ebulição mais elevado; os pares de bases A-T têm duas ligações de hidrogênio. **25.32** Os músculos das pernas são ativos, têm uma alta velocidade metabólica e, portanto, uma alta concentração de mioglobina. O conteúdo em ferro da mioglobina confere à carne uma aparência escura. **25.34** Os insetos não têm hemoglobina no sangue. É pouco provável que um inseto com o tamanho de um humano pudesse obter oxigênio em quantidade suficiente para o metabolismo por difusão. **25.36** Há quatro átomos de Fe por molécula de hemoglobina. $1{,}6 \times 10^4$ g/mol. **25.38** Principalmente forças de dispersão. **25.40** Gly-Ala-Phe-Glu-His-Gly-Ala-Leu-Val. **25.42** Não. As enzimas atuam apenas sobre um dos dois isômeros ópticos de um composto. **25.44** 315 K. **25.46** Ligação de hidrogênio. **25.48** (a) O grupo —COOH. (b) pH = 1,0: A valina está na forma completamente protonada. pH = 7,0: Apenas o grupo —COOH está ionizado. pH = 12,0: ambos os grupos estão ionizados. (c) 5,97. **25.50** (a) $\overline{M}_n$ = 3,6 kg/mol; $\overline{M}_w$ = 4,3 kg/mol. (b) $\overline{M}_n$ = 5 kg/mol; $\overline{M}_w$ = 5 kg/mol. (c) Se $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ tiverem valores próximos, isso indica um intervalo apertado na distribuição dos tamanhos dos polímeros. (d) As quatro subunidades da molécula de hemoglobina, ao dissociarem-se em solução, dão origem a uma distribuição de massas molares. O mesmo não se verifica com a mioglobina nem com o citocromo *c*, porque estes não têm subunidades.

# Créditos

## Sumário

p. v: © Robert R. Johnson, Institute for Computational Molecular Science, Temple University; p. vi (acima): © Mary Evans/ Photo Researchers; p. vi (abaixo): © Royalty-Free/Corbis; p. vii (acima): © National Oceanic and Atmospheric Administration/ Department of Commerce.; p. vii (abaixo): © NASA; p. viii (acima): © Sandia National Laboratories; p. viii (abaixo): © Michael Freeman/Corbis Images; p. ix (acima): © Mohd Abubakr; p. ix (abaixo): de G.N. Lewis, Valence, Dover Publications, Inc., New York 1966; p. x (acima): Cortesia de Aneel Aggarwal, Ph.D. e Stephen C. Harrison, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Harvard University, de A.K. Aggarwal., et al., Reconhecimento de um operador de DNA pelo repressor do fago 434: visto em alta resolução. Science 242, (11 de novembro 1988) pp. 899–907. © AAAS; p. x (abaixo): © Bryan & Cherry Alexander/ Photo Researchers; p. xi: © Richard Megna/ Fundamental Photographs; p. xii (acima): © U.S. Marine Corps fotografia de Lance Cpl. Ronald Stauffer; p. xii (centro): © Michel Gangne/AFP/Getty Images; p. xii (abaixo): © McGraw-Hill Higher Education , Inc./ Amy Mendelson, Fotógrafo; p. xiii: © Allan Morgan/PhotoLibrary; p. xiv (acima): © Car Culture/Corbis; p. xiv (abaixo): © Bettmann/ Corbis; p. xv (acima): © CERN/Fabienne Marcastel; p. xv (abaixo): © Corbis/Vol. 188; p. xvi (acima): © James L. Dye; p. xvi (em baixo): © NASA; p. xvii (acima): © J.D. Barrie e C.H. Barrie, Jr.; p. xvii (abaixo): © Jean Miele/Corbis; p. xviii: Cortesia do Michigan Nanotechnology Institute for Medicine and Biological Sciences

## Capítulo 1

Abertura: © Robert R. Johnson, Institute for Computational Molecular Science, Temple University; Figura 1.1a: © Jean Claude Revy/Phototake; Figura 1.1b: © T.J. Florian/ Rainbow; Figura 1.1c: © David Parker/ Seagate/Photo Researchers; Figura 1.1d: Cortesia de Dr. Milt Gordon; Figura 1.2: © B.A.E. Inc./Alamy Images; p. 6: © NASA; Figura 1.4a-b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 1.7: © Fritz Goro/ Time & Life Pictures/ Getty Images; p. 11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 13: © NASA; Figura 1.9: BIPM, International Bureau of Weights and Measures/Bureau International des Poids et Mesures, www. bipm.org; p. 15 (acima): © Comstock; p. 15 (abaixo): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; p. 16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 17: © NASA/JPL; Figura 1.12: Cortesia de Mettler; p. 25: © Leonard Lessin/Photo Researchers; p. 27: © Charles D. Winter/Photo Researchers; p. 35: © Manuel A. Palacios e Pavel Anzenbacher; p. 36: © Chris Butler/Science Photo Library/ Photo Researchers

## Capítulo 2

Abertura: © Mary Evans/Photo Researchers; Figura 2.4a-c: © The McGraw-Hill Companies, Inc./Charles D. Winters/ Timeframe Photography, Inc.; p. 45: © The Image Bank/Getty Images; p. 54: © Andrew Lambert/Photo Researchers; Figura 2.13c: © E.R. Degginger/Degginger Photography; pp. 55, 57: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 2.16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 74: Reimpresso com autorização de Vilas Ganpat Pol. Upcycling: converting waste plastics into paramagnetic, conducting, solid, pure carbon microspheres. Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 4753–4759. Fig. 3A. © 2010 American Chemical Society

## Capítulo 3

Abertura: © Royalty-Free/Corbis; p. 77: © Andrew Popper/Picture Group; Figura 3.1: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Stephen Frisch, Fotógrafo; p. 79: Cortesia de National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; p. 80: © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 81: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; p. 82: © Steve Allen/ Getty Images; p. 83: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 87: © Wards Natural Science; p. 93: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 94: Cortesia de Scott MacLaren, Center for Microanalysis of Materials, University of Illinois at Urbana-Champaign; p. 98: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; p. 104: © PhotoLink/ Photodisc/Getty Images; p. 105: © Grant Heilman/Grant Heilman Photography

## Capítulo 4

Abertura: © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; Figura 4.1a-c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 4.3: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Fotógrafo; Figura 4.4: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; Figura 4.5: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Fotógrafo; p. 124: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 126: © Sheila Terry/Photo Researchers; Figura 4.6, p. 129, Figura 4.9, Figura 4.10 (ambas), Figura 4.12a: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 4.12b: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Figura 4.12c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 4.13a: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Fotógrafo; Figuras 4.13b, 4.14a-b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 4.15a-c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; Figura 4.17: © Mula & Haramaty/Phototake; p. 144: © Jim Varney/Photo Researchers; pp. 146, 147, Figuras 4.20a-c, p. 152 (todas), Figura 4.22, p. 155: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 156: © Cortesia de Dow Chemical USA; p. 168: © Aronson Photo/Stock Boston; p. 171: © Dirck Halstead

## Capítulo 5

Abertura: © NASA; p. 174, Figura 5.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; p. 187: Cortesia de National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; p. 188: © Mark Antman/The Image Works; p. 193: © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 194: © Cortesia de General Motors; p. 195: © Fred J. Maroon/Photo Researchers; p. 201: © Royalty-Free/Corbis; p. 207: © NASA; p. 208: © Carl. E. Wieman/ University of Colorado, Boulder; Figura 5.20: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 5.173: Cortesia de Sechrist Industries, Inc.; p. 229 (ambas): © Roger Ressmeyer/Corbis

## Capítulo 6

Abertura: © Sandia National Laboratories; p. 231: © Jacques Jangoux/Photo Researchers; p. 232: © Edward Kinsman/Photo Researchers; p. 233: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Fotógrafo; Figura 6.2: © UPI/Corbis; p. 235: © 1994 Richard Megna, Fundamental Photographs, NYC; p. 240: © Grafton Smith Photography; p. 243: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; p. 245: © Richard Megna/Fundamental Photographs, New York; p. 246: © McGraw-Hill Higher

Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; p. 251: de Wouter D. Van Marken Lichtenbelt, et al. (2009) Cold-Activated Brown Adipose Tissue in Healthy Men. N Engl J Med 2009; 360:1500–1508. 9 de abril de 2009; p. 254 (acima): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 254 (abaixo): © JewelryStock/Alamy; p. 256: © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 257: © Cortesia de T. Eisner e Daniel Aneshansley/ Cornell University; p. 259 (acima): © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 259 (abaixo): © Orgo-Thermite; Figura 6.127: © The McGraw-Hill Companies, Inc./Mark Dierker, photographer; p. 275: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 7

Abertura: © Michael Freeman/Corbis Images; Figura 7.1: © Tsuneo Nakamura/ Photolibrary; Figura 7.4: © 1994 B.S.I.P./ Custom Medical Stock Photo; p. 284: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; Figura 7.7: © Joel Gordon 1979; Figura 7.8: Cortesia de Sargent-Welch; p. 291: © Professor Ahmed H. Zewail/ California Institute of Technology, Dept. of Chemistry; Figura 7.14a-c: © Educational Development Center; p. 294 (esquerda): © Dr. Stanley Flegler/Visuals Unlimited; p. 294 (direita): © IBM San Jose Reseach Laboratory; p. 314: Cortesia do Prof. Dr. Horst Weller, University of Hamburg, Institute of Physical Chemistry; p. 315: de Michalet, Xavier, et. al. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. Science 28 (Janeiro 2005) Vol. 307 no. 5709 pp. 538–544, Fig. 4A. © AAAS; p. 327: © Jay M. Pasachoff e Williams College Eclipse Expedition

## Capítulo 8

Abertura: © Mohd Abubakr; p. 329: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Fotógrafo; Figura 8.10(Na): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.10(Mg), (Al), (S8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Figura 8.10(Si): © Frank Wing/Stock Boston; Figura 8.10(P4): © Albert Fenn/Getty Images; Figura 8.10(Cl2), (Ar): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.14(Li), (Na): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.14(K): © Albert Fenn/ Getty Images; Figura 8.14(Rb), (Cs): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Figura 8.15(Be), (Mg), (Ca), (Sr), (Ba): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Figura 8.15(Ra): Cortesia de Fred Bayer. Imagem de www.bayerf.de/pse; Figura 8.16(Ga): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Fotógrafo; Figura 8.16(B), (Al), (In): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Figura 8.17(Grafite): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.17(Diamante): © JewelryStock/Alamy; Figura 8.17(Si): © Frank Wing/Stock Boston; Figura 8.17(Ge): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.17(Sn): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Figura 8.17(Pb): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.18(P): © Albert Fenn/Getty Images; Figura 8.18(As), (Sb), (Bi): © L.V. Bergman/ The Bergman Collection; Figura 8.18(N2): © Charles D. Winter/Photo Researchers; Figura 8.19(S8), (Se8): © L.V. Bergman/ The Bergman Collection; Figura 8.19(Te): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.20: © Joel Gordon 1979; Figura 8.21 (todas): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 8.22a-b: © Neil Bartlett; Figura 8.23: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 360: © Culver Pictures

## Capítulo 9

Abertura: © G.N Lewis/Dover Publications; p. 372: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 373: © Wards Natural Science; p. 378 (esquerda): © AP Images/Eckehard Schulz; p. 378 (direita): © Liane Enkelis/Stock Boston; p. 389: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 392: © Cortesia de James O. Schreck, Professor of Chemistry/ University of Northern Colorado; p. 399: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 10

Abertura: Cortesia de Aneel Aggarwal, Ph.D., e Stephen C. Harrison, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Harvard University, de A.K. Aggarwal., et al.,Recognition of a DNA operator by the repressor of phage 434: A view at high resolution. Science 242 (11 de novembro de 1988), pp. 899–907. © AAAS; Figura 10.21: © Donald Clegg; p. 456: © F. Stuart Westmorland/Photo Researchers; p. 457: © Luican, Adina, Guohong, Li e Andrei, Eva Y. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene layers on graphite. Solid State Communications. 149 (2009) 1151–1156. Fig. 1C

## Capítulo 11

Abertura: © Bryan & Cherry Alexander/ Photo Researchers; Figura 11.9: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 475 (acima): © Hermann Eisenbeiss/Photo Researchers; Figura 11.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 479: © Alan Carey/The Image Works; p. 483: © Tony Mendoza/ Stock Boston; p. 488: © Byron Quintard/ Jacqueline McBride/Lawrence Livermore National Labs; p. 490: © Cortesia de Edmund Catalogs; p. 491: © Cortesia de Railway Technical Research Institute, Tokyo, Japan; p. 492 (acima): © Grant Heilman/Grant Heilman Photography; p. 492 (abaixo): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; p. 494: © Christie's Images/Corbis Images; Figura 11.37a-d: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 504: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; Figura 11.42: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 507: © Neal Preston/Corbis; p. 509 (esquerda): © Andrew McClenaghan/ Science Photo Library/Photo Researchers; p. 509 (direita): © E.R. Degginger/Degginger Photography; 518 (esquerda): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; 518 (direita): © AFP Photo/ Tony Ranze/Getty Images

## Capítulo 12

Abertura: © Richard Megna/Fundamental Photographs; Figura 12.1 (todas), p. 532: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 533: Bill Evans, U.S. Geological Survey; p. 539: © Hank Morgan/ Photo Researchers; p. 540: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 12.3 (todas): © David Phillips/Photo Researchers; p. 543: © John Mead/Photo Researchers; p. 548: © Beranger/PhotoTake; Figura 12.15: © Paul Weller; Figura 12.16: © Royalty-Free/Corbis; p. 557 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 562: © Michael Newman/ PhotoEdit

## Capítulo 13

Abertura: © U.S. Marine Corps fotografia de Lance Cpl. Ronald Stauffer; Figuras 13.3, 13.7: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; p. 579: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 588: © Francois Lochon/Gamma Press; Figura 13.21: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 13.25: © Cortesia de Jason Matthey; Figura 13.27: © General Motors Corp. Usada com permissão, GM Media Archives

## Capítulo 14

Abertura: © Michel Gangne/AFP/Getty Images; p. 624 (acima): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 624 (abaixo): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 632: © Collection Varin-Visage/Photo Researchers; Figuras 14.7, 14.10a-b, 14.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 653: © Barry Bishop/ National Geographic Image Collection

## Capítulo 15

Abertura: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, Fotógrafo; Figura 15.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; p. 676: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; Figura 15.9 (ambas): © McGraw-

Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 15.10: © Michael Melford; Figura 15.11, p. 709: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 721: © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs

## Capítulo 16

Abertura: © Allan Morgan/Peter Arnold/PhotoLibrary; p. 726: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figuras 16.1, 16.3: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 734: © Professors P. P. Botta e S. Correr/Science Picture Library/Photo Researchers; Figura 16.8: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 744: © CNRI/SPL/Science Source/Photo Researchers; p. 747: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 748 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 750: © Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography; pp. 752, 755: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figuras 16.10–16.12: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 762 (acima à esquerda): © Jody Dole/Getty Images; p. 762 (acima à direita): © Scientific American, Março 1970, Vol. 222, No. 3, p. 88. Fotografia de A.R. Terepka; Figura 16.13: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; p. 777 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 17

Abertura: © Car Culture/Corbis; p. 780: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 782: © Matthias K. Gebbert/University of Maryland, Baltimore County/Dept. of Mathematics and Statistics; p. 785: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 791: United States Postal Service; p. 795: © National Lime Association; p. 797: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura ROC17B: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 18

Abertura: © Bettmann/Corbis; Figura 18.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 837: © AP/Wide World Photos; Figura 18.12: © NASA; p. 839: © Derek Lovely; Figura 18.3a: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Figura 18.3b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 18.3c: © Donald Dietz/Stock Boston; Figura 18.15: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 18.18: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Fotógrafo; pp. 856, 859, 862 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 19

Abertura: © CERN/Fabienne Marcastel; p. 875: © Medi-Mation Ltd./Photo Researchers; Figura 19.5: © Lawrence Berkeley National Laboratory; Figura 19.11: © Toby Talbot/AP Images; Figura 19.12: © Marvin Lazarus/Photo Researchers; Figura 19.13: © Los Alamos National Laboratories; p. 884: de Meshik, A.P., et. al. The Workings of an Ancient Nuclear Reactor. Scientific American. Novembro 2005: 293(5). Fotografia nas pp. 82–83. Fotografia de François Gauthier-Lafaye; p. 885 (acima): © U.S. Department of Energy/Photo Researchers; p. 885 (abaixo): © NASA; Figura 19.15: © Lawrence Livermore National Labs; Figura 19.16: © U.S. Navy Photo/Department of Defense; Figura 19.17 (ambas): © SIU/Visuals Unlimited; p. 889: © Alexander Tsiaras/Photo Researchers; p. 892: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 893: Cortesia de Prof. Otto K. Harling, Dr. Peter J. Binns, Dr. Kent J. Riley, MIT/Harvard BNCT Group; p. 901: Christ and His Disciples at Emmaus by Han van Meegeren/Museum Boijmans Van Beunuingen, Rotterdam

## Capítulo 20

Abertura: © Corbis/Vol. 188; Figura 20.4: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Figura 20.5: © NASA; Figura 20.8: NOAA; Figura 20.9: © NASA; Figura 20.10: © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 913: © Roger Ressmeyer/Corbis Images; Figura 20.20 (esquerda): © NYC Parks Photo Archive/Fundamental Photographs; Figura 20.20 (direita): © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs; Figura 20.21: © National Atmospheric Deposition Program; Figura 20.23: © Owen Franken; p. 921: © James A. Sugar/Corbis Images; p. 923: © Barth Falkenberg/Stock Boston; Figura 20.25: © Stan Ries/Photolibrary; Figura 20.26: Mapa produzido por Lawrence Berkeley National Laboratory; Figura 20.28: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 21

Abertura: © James L. Dye; Figura 21.2: © Lamont-Doherty/Dr. Bruce Heezen; Figura 21.5: © Jeff Smith; Figura 21.7: Cortesia de Copper Development Association; Figura 21.13: © Wards Natural Science; Figura 21.14: © Aronson Photo/Stock Boston; Figura 21.15: © Wards Natural Science; Figura 21.16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 21.17: © Wards Natural Science; Figura 21.19: © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 952 (ambas): © Cortesia de Aluminum Company of America

## Capítulo 22

Abertura: © NASA; p. 963: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 22.5: © Cortesia de General Electric Research and Development Center; Figura 22.6: © David Tejada/Tejada Photography, Inc.; p. 968: © Jeff Smith; Figura 22.7: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 22.8: © O'Keefe/PhotoLink/Photodisc/Getty Images; p. 976 (esquerda): © Bob Daemmrich/Daemmrich Photography; p. 976 (direita): © Jeff Roberson; p. 979: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 22.14: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; p. 983: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 22.18: © Charles Beck/Vulcan Materials Company; Figura 22.20: © Jim Brandenburg

## Capítulo 23

Abertura: © J.D. Barrie e C. H. Barrie, Jr.; Figura 23.4: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 23.4(Cu): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Figuras 23.5-23.6: © Wards Natural Science; p. 1008: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; Figura 23.15: © Joel Gordon 1979; Figura 23.20: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 1020 (acima): Cortesia do autor; p. 1020 (abaixo): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo

## Capítulo 24

Abertura: © Jean Miele/Corbis; p. 1029: © J. H. Robinson/Photo Researchers; p. 1038: © Steve Gschmeissner/SPL/Photo Researchers; p. 1039: © E.R. Degginger/Degginger Photography; p. 1040: © Laura Stern & John Pinston, Cortesia de Laura Stern/U.S. Geological Survey; p. 1041: © IBM Corporation-Almaden Research Center; pp. 1045, 1047: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; p. 1049: © Biophoto/Photo Researchers; p. 1050: © Cortesia de American Petroleum Institute; p. 1058: © AP/Wide World Photos; p. 1059: © Ed Bock/Corbis Images

## Capítulo 25

Abertura: Cortesia do Michigan Nanotechnology Institute for Medicine and Biological Sciences; p. 1062 (acima): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Fotógrafo; Figura 25.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Fotógrafo; Figura 25.4: © Charles Weckler/Image Bank/Getty Images; Figura 25.7: E. R. Degginger/Degginger Photography; p. 1066: © Richard Hutchings/Photo Researchers; p. 1076: © Lawrence Berkeley Laboratory

# Índice

## A

## D

## E

## F

## N

## Q



## R

## S

| 11<br>**Na**<br>Sódio<br>22,99 | Número atômico (11)<br>Massa atômica (22,99) |
|---|---|

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1<br>**H**<br>Hidrogênio<br>1,008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2<br>**He**<br>Hélio<br>4,003 |
| 3<br>**Li**<br>Lítio<br>6,941 | 4<br>**Be**<br>Berílio<br>9,012 | | | | | | | | | | | 5<br>**B**<br>Boro<br>10,81 | 6<br>**C**<br>Carbono<br>12,01 | 7<br>**N**<br>Nitrogênio<br>14,01 | 8<br>**O**<br>Oxigênio<br>16,00 | 9<br>**F**<br>Flúor<br>19,00 | 10<br>**Ne**<br>Neônio<br>20,18 |
| 11<br>**Na**<br>Sódio<br>22,99 | 12<br>**Mg**<br>Magnésio<br>24,31 | | | | | | | | | | | 13<br>**Al**<br>Alumínio<br>26,98 | 14<br>**Si**<br>Silício<br>28,09 | 15<br>**P**<br>Fósforo<br>30,97 | 16<br>**S**<br>Enxofre<br>32,07 | 17<br>**Cl**<br>Cloro<br>35,45 | 18<br>**Ar**<br>Argônio<br>39,95 |
| 19<br>**K**<br>Potássio<br>39,10 | 20<br>**Ca**<br>Cálcio<br>40,08 | 21<br>**Sc**<br>Escândio<br>44,96 | 22<br>**Ti**<br>Titânio<br>47,88 | 23<br>**V**<br>Vanádio<br>50,94 | 24<br>**Cr**<br>Crômio<br>52,00 | 25<br>**Mn**<br>Manganês<br>54,94 | 26<br>**Fe**<br>Ferro<br>55,85 | 27<br>**Co**<br>Cobalto<br>58,93 | 28<br>**Ni**<br>Níquel<br>58,69 | 29<br>**Cu**<br>Cobre<br>63,55 | 30<br>**Zn**<br>Zinco<br>65,39 | 31<br>**Ga**<br>Gálio<br>69,72 | 32<br>**Ge**<br>Germânio<br>72,59 | 33<br>**As**<br>Arsênio<br>74,92 | 34<br>**Se**<br>Selênio<br>78,96 | 35<br>**Br**<br>Bromo<br>79,90 | 36<br>**Kr**<br>Criptônio<br>83,80 |
| 37<br>**Rb**<br>Rubídio<br>85,47 | 38<br>**Sr**<br>Estrôncio<br>87,62 | 39<br>**Y**<br>Ítrio<br>88,91 | 40<br>**Zr**<br>Zircônio<br>91,22 | 41<br>**Nb**<br>Nióbio<br>92,91 | 42<br>**Mo**<br>Molibdênio<br>95,94 | 43<br>**Tc**<br>Tecnécio<br>(98) | 44<br>**Ru**<br>Rutênio<br>101,1 | 45<br>**Rh**<br>Ródio<br>102,9 | 46<br>**Pd**<br>Paládio<br>106,4 | 47<br>**Ag**<br>Prata<br>107,9 | 48<br>**Cd**<br>Cádmio<br>112,4 | 49<br>**In**<br>Índio<br>114,8 | 50<br>**Sn**<br>Estanho<br>118,7 | 51<br>**Sb**<br>Antimônio<br>121,8 | 52<br>**Te**<br>Telúrio<br>127,6 | 53<br>**I**<br>Iodo<br>126,9 | 54<br>**Xe**<br>Xenônio<br>131,3 |
| 55<br>**Cs**<br>Césio<br>132,9 | 56<br>**Ba**<br>Bário<br>137,3 | 57<br>**La**<br>Lantânio<br>138,9 | 72<br>**Hf**<br>Háfnio<br>178,5 | 73<br>**Ta**<br>Tântalo<br>180,9 | 74<br>**W**<br>Tungstênio<br>183,9 | 75<br>**Re**<br>Rênio<br>186,2 | 76<br>**Os**<br>Ósmio<br>190,2 | 77<br>**Ir**<br>Irídio<br>192,2 | 78<br>**Pt**<br>Platina<br>195,1 | 79<br>**Au**<br>Ouro<br>197,0 | 80<br>**Hg**<br>Mercúrio<br>200,6 | 81<br>**Tl**<br>Tálio<br>204,4 | 82<br>**Pb**<br>Chumbo<br>207,2 | 83<br>**Bi**<br>Bismuto<br>209,0 | 84<br>**Po**<br>Polônio<br>(210) | 85<br>**At**<br>Astatínio<br>(210) | 86<br>**Rn**<br>Radônio<br>(222) |
| 87<br>**Fr**<br>Frâncio<br>(223) | 88<br>**Ra**<br>Rádio<br>(226) | 89<br>**Ac**<br>Actínio<br>(227) | 104<br>**Rf**<br>Rutherfórdio<br>(257) | 105<br>**Db**<br>Dúbnio<br>(260) | 106<br>**Sg**<br>Seabórgio<br>(263) | 107<br>**Bh**<br>Bório<br>(262) | 108<br>**Hs**<br>Hássio<br>(265) | 109<br>**Mt**<br>Meitnério<br>(266) | 110<br>**Ds**<br>Darmstádtio<br>(269) | 111<br>**Rg**<br>Roentgênio<br>(272) | 112<br>**Cn**<br>Copernício<br>(285) | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |

| 58<br>**Ce**<br>Cério<br>140,1 | 59<br>**Pr**<br>Praseodímio<br>140,9 | 60<br>**Nd**<br>Neodímio<br>144,2 | 61<br>**Pm**<br>Promécio<br>(147) | 62<br>**Sm**<br>Samário<br>150,4 | 63<br>**Eu**<br>Európio<br>152,0 | 64<br>**Gd**<br>Gadolínio<br>157,3 | 65<br>**Tb**<br>Térbio<br>158,9 | 66<br>**Dy**<br>Disprósio<br>162,5 | 67<br>**Ho**<br>Holmio<br>164,9 | 68<br>**Er**<br>Érbio<br>167,3 | 69<br>**Tm**<br>Túlio<br>168,9 | 70<br>**Yb**<br>Itérbio<br>173,0 | 71<br>**Lu**<br>Lutécio<br>175,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90<br>**Th**<br>Tório<br>232,0 | 91<br>**Pa**<br>Protactínio<br>(231) | 92<br>**U**<br>Urânio<br>238,0 | 93<br>**Np**<br>Netúnio<br>(237) | 94<br>**Pu**<br>Plutônio<br>(242) | 95<br>**Am**<br>Amerício<br>(243) | 96<br>**Cm**<br>Cúrio<br>(247) | 97<br>**Bk**<br>Berkélio<br>(247) | 98<br>**Cf**<br>Califórnio<br>(249) | 99<br>**Es**<br>Einstênio<br>(254) | 100<br>**Fm**<br>Férmio<br>(253) | 101<br>**Md**<br>Mendelévio<br>(256) | 102<br>**No**<br>Nobélio<br>(254) | 103<br>**Lr**<br>Laurêncio<br>(257) |

Metais

Metaloides

Não metais

A designação para os grupos de 1-18 é recomendada pela União Internacional para a Química Pura e Aplicada (IUPAC), mas o seu uso ainda não é global. É a utilizada nesta obra. Ainda não foram atribuídos nomes aos elementos 113-118. Em 2011, a IUPAC revisou as massas atômicas de alguns elementos. As alterações são muito pequenas e não foram aplicadas nesta edição do livro.

## Lista dos elementos com os seus símbolos e massas atômicas*

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** | Elemento | Símbolo | Número atômico | Massa atômica** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Actínio | Ac | 89 | (227) | Lantânio | La | 57 | 138,9 |
| Alumínio | Al | 13 | 26,98 | Laurêncio | Lr | 103 | (257) |
| Amerício | Am | 95 | (243) | Lítio | Li | 3 | 6,941 |
| Antimônio | Sb | 51 | 121,8 | Lutécio | Lu | 71 | 175,0 |
| Argônio | Ar | 18 | 39,95 | Magnésio | Mg | 12 | 24,31 |
| Arsênio | As | 33 | 74,92 | Manganês | Mn | 25 | 54,94 |
| Astatínio | At | 85 | (210) | Meitnério | Mt | 109 | (266) |
| Bário | Ba | 56 | 137,3 | Mendelévio | Md | 101 | (256) |
| Berílio | Be | 4 | 9,012 | Mercúrio | Hg | 80 | 200,6 |
| Berkélio | Bk | 97 | (247) | Molibdênio | Mo | 42 | 95,94 |
| Bismuto | Bi | 83 | 209,0 | Neodímio | Nd | 60 | 144,2 |
| Bório | Bh | 107 | (262) | Neônio | Ne | 10 | 20,18 |
| Boro | B | 5 | 10,81 | Netúnio | Np | 93 | (237) |
| Bromo | Br | 35 | 79,90 | Nióbio | Nb | 41 | 92,91 |
| Cádmio | Cd | 48 | 112,4 | Níquel | Ni | 28 | 58,69 |
| Cálcio | Ca | 20 | 40,08 | Nitrogênio | N | 7 | 14,01 |
| Califórnio | Cf | 98 | (249) | Nobélio | No | 102 | (253) |
| Carbono | C | 6 | 12,01 | Ósmio | Os | 76 | 190,2 |
| Cério | Ce | 58 | 140,1 | Ouro | Au | 79 | 197,0 |
| Césio | Cs | 55 | 132,9 | Oxigênio | O | 8 | 16,0 |
| Chumbo | Pb | 82 | 207,2 | Paládio | Pd | 46 | 106,4 |
| Cloro | Cl | 17 | 35,45 | Platina | Pt | 78 | 195,1 |
| Cobalto | Co | 27 | 58,93 | Plutônio | Pu | 94 | (242) |
| Copernício | Cn | 112 | (285) | Polônio | Po | 84 | (210) |
| Cobre | Cu | 29 | 63,55 | Potássio | K | 19 | 39,10 |
| Criptônio | Kr | 36 | 83,80 | Praseodímio | Pr | 59 | 140,9 |
| Cromo | Cr | 24 | 52,00 | Prata | Ag | 47 | 107,9 |
| Cúrio | Cm | 96 | (247) | Promécio | Pm | 61 | (147) |
| Darmstádtio | Ds | 110 | (281) | Protactínio | Pa | 91 | (231) |
| Disprósio | Dy | 66 | 162,5 | Rádio | Ra | 88 | (226) |
| Dúbnio | Db | 105 | (260) | Radônio | Rn | 86 | (222) |
| Einstênio | Es | 99 | (254) | Rênio | Re | 75 | 186,2 |
| Enxofre | S | 16 | 32,07 | Ródio | Rh | 45 | 102,9 |
| Érbio | Er | 68 | 167,3 | Roentgênio | Rg | 111 | (272) |
| Escândio | Sc | 21 | 44,96 | Rubídio | Rb | 37 | 85,47 |
| Estanho | Sn | 50 | 118,7 | Rutênio | Ru | 44 | 101,1 |
| Estrôncio | Sr | 38 | 87,62 | Rutherfórdio | Rf | 104 | (257) |
| Európio | Eu | 63 | 152,0 | Samário | Sm | 62 | 150,4 |
| Férmio | Fm | 100 | (253) | Seabórgio | Sg | 106 | (263) |
| Ferro | Fe | 26 | 55,85 | Selênio | Se | 34 | 78,96 |
| Flúor | F | 9 | 19,00 | Silício | Si | 14 | 28,09 |
| Fósforo | P | 15 | 30,97 | Sódio | Na | 11 | 22,99 |
| Frâncio | Fr | 87 | (223) | Tálio | Tl | 81 | 204,4 |
| Gadolínio | Gd | 64 | 157,3 | Tântalo | Ta | 73 | 180,9 |
| Gálio | Ga | 31 | 69,72 | Tecnécio | Tc | 43 | (98) |
| Germânio | Ge | 32 | 72,59 | Telúrio | Te | 52 | 127,6 |
| Háfnio | Hf | 72 | 178,5 | Térbio | Tb | 65 | 158,9 |
| Hássio | Hs | 108 | (265) | Titânio | Ti | 22 | 47,88 |
| Hélio | He | 2 | 4,003 | Tório | Th | 90 | 232,0 |
| Hidrogênio | H | 1 | 1,008 | Túlio | Tm | 69 | 168,9 |
| Hólmio | Ho | 67 | 164,9 | Tungstênio | W | 74 | 183,9 |
| Índio | In | 49 | 114,8 | Urânio | U | 92 | 238,0 |
| Iodo | I | 53 | 126,9 | Vanádio | V | 23 | 50,94 |
| Irídio | Ir | 77 | 192,2 | Xenônio | Xe | 54 | 131,3 |
| Itérbio | Yb | 70 | 173,0 | Zinco | Zn | 30 | 65,39 |
| Ítrio | Y | 39 | 88,91 | Zircônio | Zr | 40 | 91,22 |

* Todas as massas atômicas têm quatro algarismos significativos. Esses valores são recomendados pelo Committee on Teaching of Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry.

** Os valores aproximados das massas atômicas dos elementos radioativos são dados entre parênteses.

## Constantes fundamentais

| | |
|---|---|
| Número de Avogrado | $6{,}0221415 \times 10^{23}$ |
| Carga do elétron ($e$) | $1{,}6022 \times 10^{-19}$ C |
| Massa do elétron | $9{,}10938 \times 10^{-28}$ g |
| Constante de Faraday ($F$) | 96.485,3383 C/mol $e^-$ |
| Constante dos gases ($R$) | 8,314 J/K · mol (0,08206 L · atm/K · mol) |
| Constante de Plank ($h$) | $6{,}62608 \times 10^{-34}$ J · s |
| Massa do próton | $1{,}67262 \times 10^{-24}$ g |
| Massa do nêutron | $1{,}67493 \times 10^{-24}$ g |
| Velocidade da luz no vácuo | $2{,}99792458 \times 10^{8}$ m/s |

## Fatores de conversão úteis e relações

1 lb = 453,6 g

1 in = 2,54 cm (exatamente)

1 mi = 1,609 km

1 pm = $1 \times 10^{-12}$ m = $1 \times 10^{-10}$ cm

1 atm = 760 mmHg = 760 torr = 101,325 N/m$^2$ = 101,325 Pa

1 cal = 4,184 J (exatamente)

1 L atm = 101,325 J

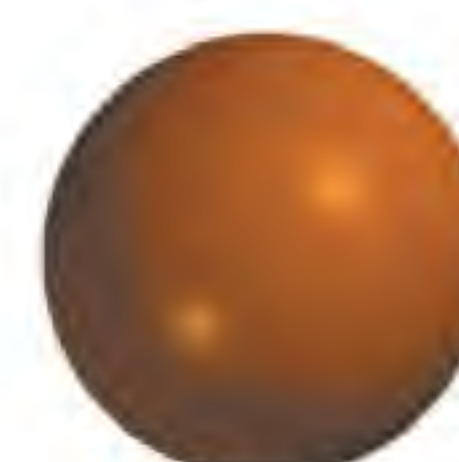
1 J = 1 C × 1 V

$$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F}$$

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F$$

$$?K = (°C + 273{,}15°C)\left(\frac{1\ K}{1°C}\right)$$

Códigos de cores para os modelos moleculares

H B C N O F

P S Cl

Br

I

## Alguns prefixos usados com as unidades SI

| | | | |
|---|---|---|---|
| Tera- (T) | $10^{12}$ | Centi- (c) | $10^{-2}$ |
| Giga- (G) | $10^{9}$ | Mili- (m) | $10^{-3}$ |
| Mega- (M) | $10^{6}$ | Micro- ($\mu$) | $10^{-6}$ |
| Quilo- (k) | $10^{3}$ | Nano- (n) | $10^{-9}$ |
| Deci- (d) | $10^{-1}$ | Pico- (p) | $10^{-12}$ |

## Índice de figuras e tabelas importantes